

Untersuchungen zum Reaktions- und Kristallisationsverhalten
alkylierter Orthosilikate in Gegenwart von Alkalimetallen oder
Alkalimetallhydriden in flüssigem Ammoniak



Dissertation zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Christian Güntner

Regensburg 2012

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2009 bis August 2012 am Institut für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät IV für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Korber.

Promotionsgesuch eingereicht im Oktober 2012

Tag der Promotion: 06. November 2012

Prüfungsausschuss:

Vorsitz:	Prof. Dr. Robert Wolf
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Nikolaus Korber
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Arno Pfitzner
Dritter Prüfer:	Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber für die Überlassung dieses interessanten Themas, die gewährten wissenschaftlichen und persönlichen Freiräume sowie für hilfreiche Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Michael Bodensteiner, Herrn Dr. Manfred Zabel und Frau Sabine Stempfhuber für die eingeräumte Messzeit am Röntgendiffraktometer sowie für die entgegengebrachte Hilfsbereitschaft.

Frau Daniela Garcia für die Aufnahme von IR- und Raman-Spektren.

Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Meinen heutigen und ehemaligen Kollegen am Arbeitskreis für die sehr gute Arbeitsatmosphäre und die gemeinsam verbrachte Zeit in den letzten Jahren.

Herrn Dr. Oliver Härtl für die entstandene Freundschaft seit Beginn des Studiums.

Meinen Eltern und Bruder für jede Form der Unterstützung in dieser Zeit.

Meiner Freundin Doris.

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Regensburg, im Oktober 2012

(Christian Güntner)

Inhalt

1	Einleitung.....	11
2	Allgemeiner Teil.....	18
2.1	Arbeitsmethoden.....	18
2.1.1	Arbeiten unter Inertbedingungen.....	18
2.1.2	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak	19
2.1.3	Verwendete Glasgeräte.....	20
2.2	Analytische Methoden inklusive verwendete Software	23
2.2.1	Einkristallpräparation und Röntgenstrukturanalyse	23
2.2.2	IR- und Raman-Spektroskopie	25
2.2.3	NMR-Spektroskopie	26
3	Spezieller Teil.....	27
3.1	Eduktverbindungen.....	27
3.1.1	Darstellung der Alkalimetallhydride MH (M=K, Rb, Cs) aus den Elementen	28
3.1.2	Synthese von Tetrakis(2.2.2-trifluoroethoxysilan).....	32
3.2	Ammoniakhaltige und solvutfreie pentakoordinierte Alkalimetall-Alkoxysilanate	36
3.2.1	Einführung	36
3.2.2	Pentakoordinierte Alkalimetall-Alkoxysilanate ohne Chelatliganden ...	39
3.2.2.1	K[Si(OCH ₃) ₅].....	39
3.2.2.2	K[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃	43
3.2.2.3	Rb[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃ und Cs[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃	53
3.2.2.4	Na[Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] · NH ₃	62
3.2.2.5	Cs[Si(OCH ₂ CH ₃) ₅].....	67
3.2.2.6	K[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅] · 2NH ₃	72
3.2.3	Ammoniakhaltige pentakoordinierte Alkalimetall-Alkoxysilanate mit Chelatliganden	78
3.2.3.1	[(K@18-Krone-6)K][Si(OCH ₃) ₅] ₂ · NH ₃ und [(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH ₃) ₅] ₂ · NH ₃	78
3.2.3.2	(Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH ₃) ₅] · 3NH ₃	91
3.2.3.3	(Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH ₃) ₅] · [Si(OCH ₃) ₄] · NH ₃	98
3.2.3.4	[(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] ₂ · NH ₃	104
3.2.3.5	[(Cs@2.2.2-crypt)Cs][Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] ₂ · 2.5NH ₃	109
3.2.4	Zusammenfassung	113
3.3	Alkalimetallverbindungen von monomeren und dimeren Alkoxysilylamidderivaten	115
3.3.1	Einführung	115
3.3.2	Alkalimetall-Tri(ethoxy)silylamid mit einem Chelatligand.....	118

3.3.2.1	(Rb@18-Krone-6)[HNSi(OCH ₂ CH ₃) ₃] · HOCH ₂ CH ₃	118
3.3.3	Alkalimetall-[(Dialkoxysilylamin)(Trialkoxysilyl)]amide ohne Chelatliganden	123
3.3.3.1	Na{N[Si ₂ (OCHCH ₃ CH ₃) ₅ (NH ₂)]} · 1.5NH ₃	123
3.3.3.2	Rb{N[Si ₂ (OCHCH ₃ CH ₃) ₅ (NH ₂)]} · 0.5NH ₃	130
3.3.4	Alkalimetall-Bis(trialkoxysilyl)amide ohne Chelatliganden	135
3.3.4.1	K{N[Si(OCH ₂ CH ₃) ₃] ₂ } · 0.5NH ₃	135
3.3.4.2	Rb{N[Si(OCH ₂ CH ₃) ₃] ₂ }	143
3.3.5	Alkalimetall-Bis(trialkoxysilyl)amid mit Chelatligand	147
3.3.5.1	(Na@15-Krone-5){N[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃] ₂ }	147
3.3.6	Zusammenfassung	152
3.4	Solvathaltige und solvathfreie Alkalimetallverbindungen mit mehreren anionischen Silikatspezies	153
3.4.1	[(K@2.2.2-crypt)K]{[Si(OCH ₃) ₅]{N[Si(OCH ₃) ₃] ₂ }} · NH ₃	153
3.4.2	K ₂ {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ (NH ₂)]{N[Si ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅ (NH ₂)]}} · NH ₃	160
3.4.3	Cs ₂ {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅]{N[Si ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅ (NH ₂)]}}	167
3.4.4	[(Cs@18-Krone-6)Cs ₄] {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅] ₂ {N[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃] ₂ }(OCH ₂ CH ₂ CH ₃)} · HOCH ₂ CH ₂ CH ₃	172
3.4.5	Zusammenfassung	178
3.5	Ammoniakhaltige und solvathfreie fluorierte penta- und hexakoordinierte Alkalimetall-Ethoxysilanate	179
3.5.1	Einführung	179
3.5.2	Pentakoordinierte Alkalimetall-(2.2.2.Trifluoroethoxy)silanate mit Chelatliganden	180
3.5.2.1	(Na@15-Krone-5)[Si(OCH ₂ CF ₃) ₅] · 2NH ₃	180
3.5.2.2	(K@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH ₂ CF ₃) ₅] · NH ₃	186
3.5.2.3	(Rb@2.2.2-crypt)[Si(OCH ₂ CF ₃) ₅]	191
3.5.3	Hexakoordinierte Alkalimetall-(2.2.2.Trifluoroethoxy)silanate ohne Chelatliganden	197
3.5.3.1	Na ₂ [Si(OCH ₂ CF ₃) ₆] · 6NH ₃	197
3.5.3.2	Cs ₂ [Si(OCH ₂ CF ₃) ₆] · 4NH ₃	205
3.5.4	Zusammenfassung und Diskussion	211
3.6	Zusätzliche Verbindungen	214
3.6.1	Einführung	214
3.6.2	[Cu(NH ₃) ₆](CH ₃ CO ₂) ₂ · 2NH ₃	214
3.6.3	[Li(NH ₃) ₄][Li(NH ₃) ₃ S ₃]	219
3.6.4	K ₂ (C ₈ O ₅ H ₁₆) · NH ₃	225
3.6.5	Na(OCHCH ₃ CH ₃) · NH ₃	229
3.6.6	Si(OCHCH ₃ CH ₃) ₄	233
3.6.7	[Be(NH ₃) ₄]Cl ₂ · 17NH ₃ und [BeF ₂ (NH ₃) ₂]	234
3.6.8	Zusammenfassung und Diskussion	235

4	<i>Zusammenfassung der Teilgebiete und Ausblick</i>	238
4.1	Reaktionsverhalten von Tetraalkoxysilanen in flüssigem Ammoniak	238
4.2	Wasserstoffbrückenbindungen	241
5	<i>Anhang</i>	245
5.1	Literaturverzeichnis	245
5.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	250

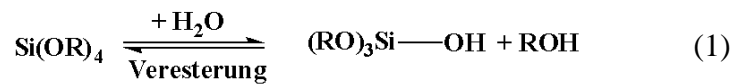
1 Einleitung

Silicium, abgeleitet vom lateinischen Wort *silex* oder *silicis* für Kieselstein(e), ist nach Sauerstoff mit 26.3 Gewichtsprozent der zweithäufigste Bestandteil der Erdkruste. Beinahe überall in der Natur stößt man auf dieses chemische Element, das aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff nur in gebundener Form existiert. Nicht zuletzt der Namensursprung zeigt, dass Silicium Bestandteil diverser Mineralien wie Seesand, Quarz, Ton, Schieferstein oder Bergkristallen ist^[1]. Bis heute spielt Silicium in der Geschichte der Menschheit eine wichtige Rolle, sei es als Baumaterial oder Werkstoff. Auch als Basismaterial für Produkte aus der Halbleiterindustrie^[2] oder als elementarer Bestandteil von Solarzellen^[3] ist es aus der Welt der Informationstechnik oder Energieversorgung nicht mehr wegzudenken^[4].

Wichtige anorganische, siliciumhaltige Verbindungsklassen sind die Silikate, Halogenide, Silane und binäre Spezies wie, Carbide, Oxide, Nitride oder Silicide. Hinzu kommen organische Verbindungen, wie beispielsweise Silikone und Tetraalkoxysilane. Letztere werden auch Orthokieseltetraalkylester genannt und leiten sich von der Orthokieselsäure ab. Formal werden die H-Atome der vier Hydroxylgruppen durch Alkyleinheiten ersetzt. Bekannteste Beispiele der Tetraalkoxysilane sind Tetramethoxy-, Tetraethoxy- und Tetrapropoxysilan (TMOS, TEOS, TPOS)^[5], welche in Sol-Gel-Prozessen als Siliciumprecursor zur Herstellung von anorganischen, kolloidalen Sol-Gel-Systemen oder hybridpolymeren Materialien verwendet werden. Als ein klassischer Vertreter eines nasschemischen „Bottom-up“-Syntheseverfahrens zur Herstellung nanoskaliger Partikel^[6] bildete es bislang das Kernthema zahlreicher Publikationen, sei es in Form von Lehrbuchbeiträgen^[7, 8] oder Übersichtsartikeln^[9, 10].

Die während einer Sol-Gel-Synthese ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen sind in Abbildung 1 dargestellt und haben einen wesentlichen Einfluss auf das gebildete Material^[10]. Ein Überblick zum schematischen Ablauf des vollständigen Prozesses ist in Abbildung 2 gezeigt^[11]. Die Gleichgewichtsreaktionen der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen sind vom pH-Wert der Lösung abhängig und können durch Zusatz von Säuren oder Basen beschleunigt werden (siehe Abbildung 4)^[7].

Hydrolyse:



Kondensationsreaktion:

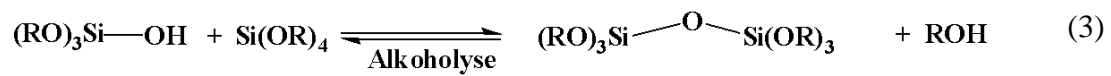
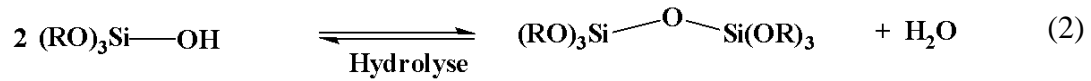


Abbildung 1. Ablaufende Reaktionen im Sol-Gel-Prozess.

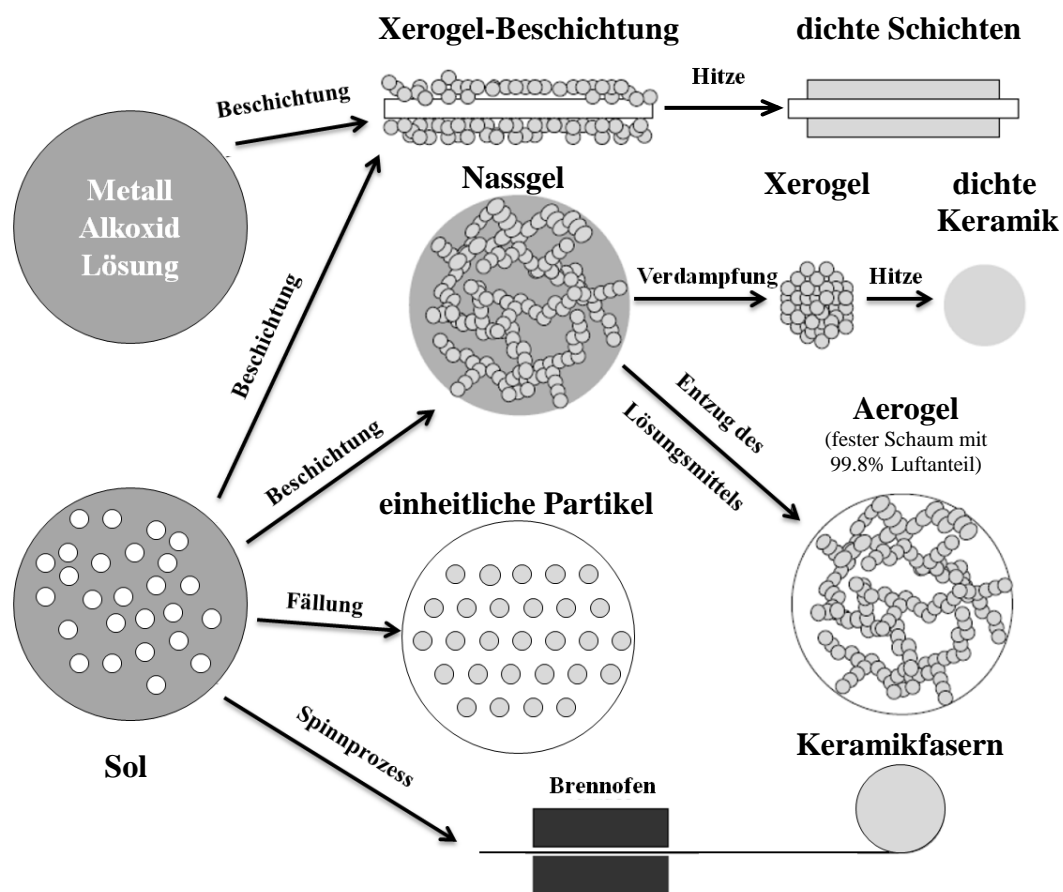


Abbildung 2. Schematische Darstellung des Sol-Gel-Verfahrens, übernommen aus [11] und überarbeitet.

Bereits 1968 zeigten *Stöber et al.* in ihren Untersuchungen über den Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktion die Möglichkeit zur Kontrolle der Partikelgröße in Abhängigkeit von den eingesetzten Konzentrationen von Wasser und Ammoniak, sowie der Temperatur. Eine Illustration ist nachstehend gegeben^[12].

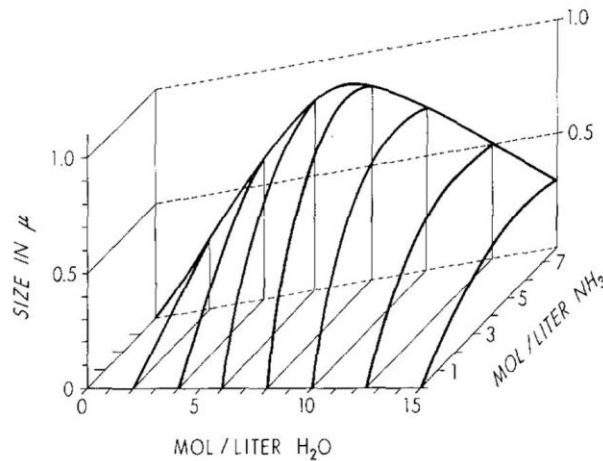
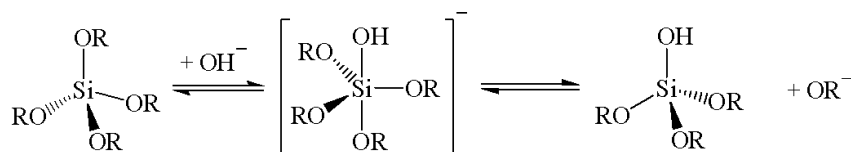
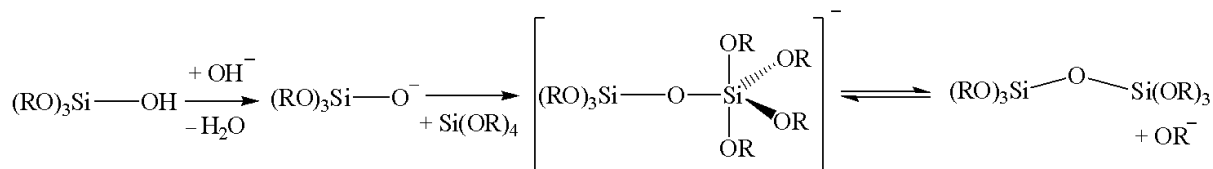
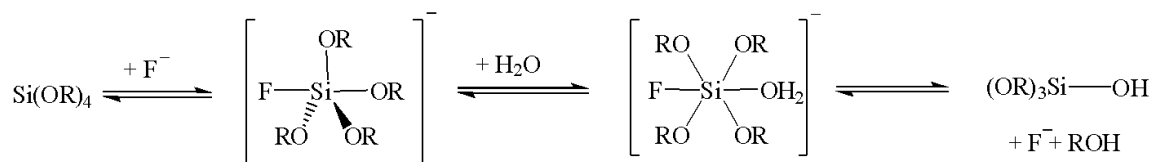


Abbildung 3. Abhängigkeit der Partikelgröße nach *Stöber*^[12].

Allen im Verlauf der Sol-Gel-Reaktionen gebildeten Produkten geht ein Übergangszustand mit einer hypervalenten Siliciumspezies (Penta- oder Hexakoordination des Zentralatoms) voraus. Beispielsweise katalysieren Fluoridionen während der Hydrolyse (siehe Abbildung 4) die Bildung eines sechsfach koordinierten Intermediats, ehe das Silanol unter Abspaltung des Katalysators und des Alkohols gebildet wird^[7]. Basierend auf diesen Reaktionsmechanismen haben sich seit dieser Zeit neue Forschungsrichtungen auf dem Gebiet hypervalenter Siliciumspezies entwickelt, auf die nachfolgend genauer eingegangen wird.

Hydrolyse (basenkatalysiert, S_N2-Mechanismus):

Kondensationsreaktion (basenkatalysiert, pentakoordinierter Übergangszustand):

Hydrolyse (katalysiert durch Fluoridionen, hexakoordinierter Übergangszustand):

Abbildung 4. Ausgewählte, katalysierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen im Sol-Gel-Prozess^[7].

Als Mitglied der 14. Gruppe des Periodensystems besitzt Silicium als Element der dritten Periode die Möglichkeit zur Erhöhung seiner Koordinationszahl^[1]. Mit elektronegativen Bindungspartnern wie Fluor-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Chlor- oder Schwefelatomen lassen sich höher koordinierte Spezies stabilisieren. Neben Fluoridionen finden dabei insbesondere chelatisierende Liganden wie 1,2-Dialkoholate oder Carbonsäurederivate ihren Einsatz. Eine Unterteilung der Verbindungen erfolgt anhand ihrer Ladungsverhältnisse in kationische, anionische oder neutrale Si-Komplexe. Zwitterionische Verbindungen gehören zur Gattung neutraler Verbindungen, hierbei wird die negative Ladung intermolekular durch kovalent gebundene, alkylierte Ammoniumgruppen kompensiert. Studien hinsichtlich solcher Verbindungen wurden von *Tacke et al.* durchgeführt und sind in Übersichtsartikeln^[13, 14] zusammengefasst oder in weiteren Publikationen nach 2003 veröffentlicht, von denen eine ausgewählte Sammlung hier angeführt wird^[15-17]. Analog dazu haben auch Si-Derivate mit höher koordinierten Zentralatomen wachsendes Interesse gefunden, z.B. für Strukturbestimmungen im Festkörper oder in Lösung^[14, 18-21]. *Corriu et al.* untersuchten die Reaktivität einer Vielzahl höher koordinierter Si-Komplexe in Gegenwart von Nukleophilen^[22]. 2004 berichteten *Kocher et al.* über die Analyse und Beschreibung der Bindungsverhältnisse am hexakoordinierten Si-Zentralatom^[23]. Hypervalente Organo-

siliciumspezies, die Kohlenhydratfragmente als Liganden enthalten, wurden von den Arbeitsgruppen um *Kinrade* oder *Klüfers* erforscht^[5, 24].

Aufbauend auf dem Wissen, dass Tetraorganylsilane (R_nSiX_{4-n} , R=organischer Rest, X=elektronegativer Rest) in Gegenwart geeigneter Donoren wie Ether oder Aminen ihre Koordinationssphäre erhöhen und die Adduktstabilität von mehreren Faktoren wie beispielsweise sterischen Effekten und Lewis-Säure- oder -Base-Eigenschaften der Silane oder Substituenten abhängig ist, soll in dieser Arbeit der im wässrigen Milieu durchgeführte Sol-Gel-Prozess auf das System des flüssigen Ammoniaks übertragen werden. Flüssiges Ammoniak ist dem Solvens Wasser sehr ähnlich. Beide Lösungsmittel unterscheiden sich in ihrer Dielektrizitätskonstante, die für Ammoniak, wie Tabelle 1 zeigt^[1, 25], deutlich kleiner ist.

Tabelle 1. Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Ammoniak und Wasser.

physikalische Eigenschaften	Ammoniak	Wasser
Siedepunkt in [°C]	−33.4	100
Schmelzpunkt in [°C]	−77.7	0
Dielektrizitätskonstante	26.7 ϵ_0 (−60 °C)	81.7 ϵ_0 (18 °C)
Dichte in [g/cm ³]	0.73	1.00

Ammoniak ist neben seiner polarisierenden Wirkung auch selbst polarisierbar, so dass sich unpolare Verbindungen hier besser lösen als in Wasser. Weiter kann es im Gegensatz zu Wasser auch als stabilerer Komplexligand fungieren. Neben dem Solvens- und Säure-Basen-Eigenschaften weisen beide ein unterschiedliches Redoxverhalten auf. Die starke Hemmung der Stickstoff- bzw. Wasserstoffentwicklung aus Ammoniak bedingt, dass sich viele Oxidations- und Reduktionsmittel gegenüber NH_3 inert verhalten. Die Redox-inertheit des Ammoniaks zeigt sich auch in der Stabilität solvatisierter Elektronen. Alle Alkalimetalle, Ca, Sr, Ba, Eu und Yb lösen sich in flüssigem Ammoniak unter Bildung einer blauen Farbe ohne Wasserstoffentwicklung^[1]. Die abgegebenen Elektronen sitzen in den Hohlräumen der Solvatmoleküle. Die Koordinationssphäre des Metalls besteht aus Ammoniakmolekülen und es kommt folglich zur Bildung von Alkalimetallamminkomplexen^[1]. In Abbildung 5 ist das Reaktionsverhalten eines Alkalimetalls (M) in Ammoniak dargestellt^[1]. Die blauen Lösungen sind für längere Zeit stabil und stellen starke Reduktionsmittel dar. Mit der Zeit zersetzen sie sich zu Amiden unter Wasserstoffentwicklung. Katalysatoren wie ein Pt-Blech oder $FeCl_2$ sollen die Amidbildung

beschleunigen^[1]. Metallamide lassen sich auch durch die Umsetzung von Alkalimetallhydriden in Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung gewinnen. Das gebildete Amidion agiert im Ammonosystem gemäß der Definition nach Brønsted als Base. Nach Lewis reagiert es als starke Base unter Bildung von Amidokomplexen.

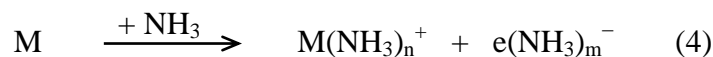


Abbildung 5. Reaktionsverhalten von Alkalimetallen oder -hydriden in flüssigem Ammoniak^[1].

Die Generierung der Amide in flüssigem Ammoniak stellt in Bezug auf die Untersuchungen von Tetraalkoxysilanen im Reaktionsmedium flüssiges Ammoniak eine elegante Methode zur Bildung der basischen Komponenten der Sol-Gel-Reaktionen dar. Ein weiterer positiver Effekt der Amidbildung ist der Einfluss auf den pH-Wert der Reaktionslösung. Die Amidionen haben zur Folge, dass die Lösung noch stärker alkalisch wird. Auf den katalytisch wirkenden Einfluss des pH-Werts auf die ablaufenden Reaktionen wurde bereits an einer früheren Stelle hingewiesen. Bedingt durch die amphotere Wirkung von Ammoniak in Wasserstoffbrückenbindungen hat es sowohl als Donor- oder auch als Akzeptormolekül oft einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität und den strukturellen Aufbau sich bildender Produkte. Die Untersuchung der strukturellen Funktion des Ammoniaks in den größtenteils thermo- und feuchtigkeitslabilen Ammoniakaten liefert dabei wichtige Erkenntnisse zu einem immer noch wenig erforschten Gebiet der anorganischen Strukturchemie. Als äußerst günstig erweisen sich auch die im Zuge der Reaktionsführung benötigten Temperaturen zwischen $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese bieten den Vorteil, dass Verbindungen dargestellt, stabilisiert und durch Tieftemperatur-Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden können, welche in anderen Lösungsmitteln nicht auftreten oder nicht stabil sind.

In Anlehnung an die Untersuchungen von *Schmitz-DuMont*^[26], *Bürger* und *Wannagat*^[27, 28] aus den 60iger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde im Rahmen dieser Dissertation das Reaktions- und Kristallisationsverhalten von Tetraalkoxysilanen, $Si(OR)_4$ mit $R=CH_3$, CH_2CH_3 , $CH_2CH_2CH_3$, $CHCH_3CH_3$ und CH_2CF_3 , in Gegenwart von Alkalimetallen

oder Alkalimetallhydriden in flüssigem Ammoniak untersucht. Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen stand dabei die Analyse von möglichen Reaktionsabläufen, welche die nach den Gleichungen (4–6) gebildeten Amidionen mit den eingesetzten Edukten im Reaktionsmedium flüssiges Ammoniak eingehen. Anknüpfungspunkt hierfür war das bekannte Reaktionsverhalten von Hydroxidionen in der Hydrolysereaktion im wässrigen Milieu ablaufenden Sol-Gel-Prozess. Die erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der durchgeführten Reaktionsansätze werden im dritten Kapitel vorgestellt.

Zu Beginn der Unterkapitel 3.2 und 3.3, sowie am Ende von 3.5 wird gesondert auf bereits bekannte Sachverhalte aus der Literatur hingewiesen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Arbeitsmethoden

2.1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Die hohe Reaktivität von Alkalimetallen^[1] und deren Hydridverbindungen^[29], sowie die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der erhaltenen Produkte setzt eine spezielle Arbeitstechnik voraus. Um dieser gerecht zu werden, stehen eine Glove-Box (Labmaster 130 G, Fa. M. Braun, Garching) unter Argon Schutzgasatmosphäre (4.8, Reinheitsgrad $\geq 99.998\%$, Fa. Linde AG) sowie eine Vakuum-/Schutzgasanlage zur Verfügung. Das aus einer Stahlflasche strömende Argon wird, bevor es in die Schutzgasanlage gelangt, mittels einer Gasreinigungsstrecke (Abbildung 6) von Fremdgasen und Feuchtigkeit befreit. Hierzu strömt das Argon zunächst durch vier gläserne Trockentürme, die der Reihe nach folgende Trockenmittel enthalten: Kieselgel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb und Phosphorpentaoxid. Die abschließende Entfernung von Stickstoff- und Sauerstoffverunreinigungen im Argonstrom erfolgt mit Hilfe eines Titanschwamms, der in einem Röhrenofen auf ca. 740 °C erhitzt wird. Anschließend kann nun das gereinigte Argon über die Abgriffe der Schutzgasanlage entnommen werden. Ein mit Paraffinöl gefüllter Blasenähler dient dazu, den Argonfluss zu kontrollieren. Das sich zwischen den Adsorptionstürmen und dem Ofen mit Titanschwamm befindliche Quecksilberüberdruckventil ermöglicht einen Druckausgleich im System.

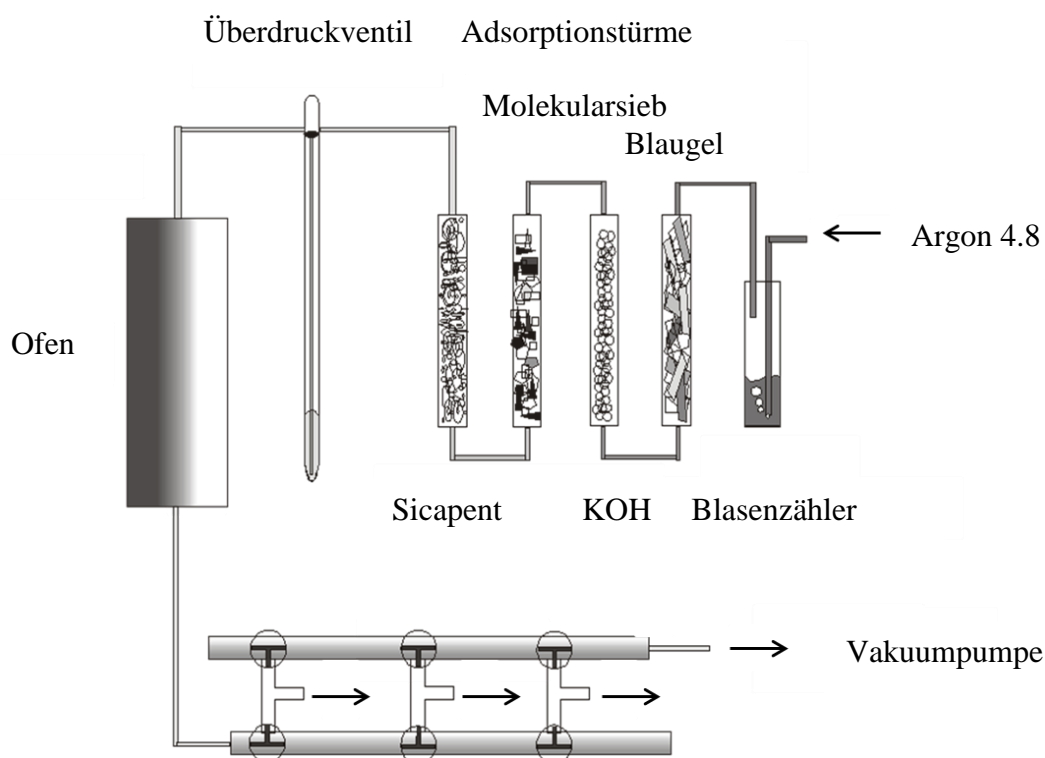


Abbildung 6. Schutzgasanlage.

2.1.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Flüssiges Ammoniak dient bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen als Lösungsmittel und gleichzeitig auch als Reaktionsmedium. Der Siedepunkt von -33.4 °C unter Normalbedingungen^[1] macht es erforderlich, Ammoniak mittels einer Ethanol-/Trockeneismischung (-77.7 °C) zu verflüssigen. Gasförmiges Ammoniak wird hierbei von einer Gasflasche in eine Kühlfalle einkondensiert, in der sich als Trockenmittel Natrium oder Kalium befindet, um letzte Spuren von Wasser zu beseitigen. Analog zur Schutzgasanlage dient ein Quecksilberventil zum Druckausgleich. Letztere ist mit der Ammoniakanlage (Abbildung 7) kombiniert, wodurch stets unter inerten Bedingungen gearbeitet und das Lösungsmittel in die jeweiligen evakuierten Schlenkrohre einkondensiert werden kann.

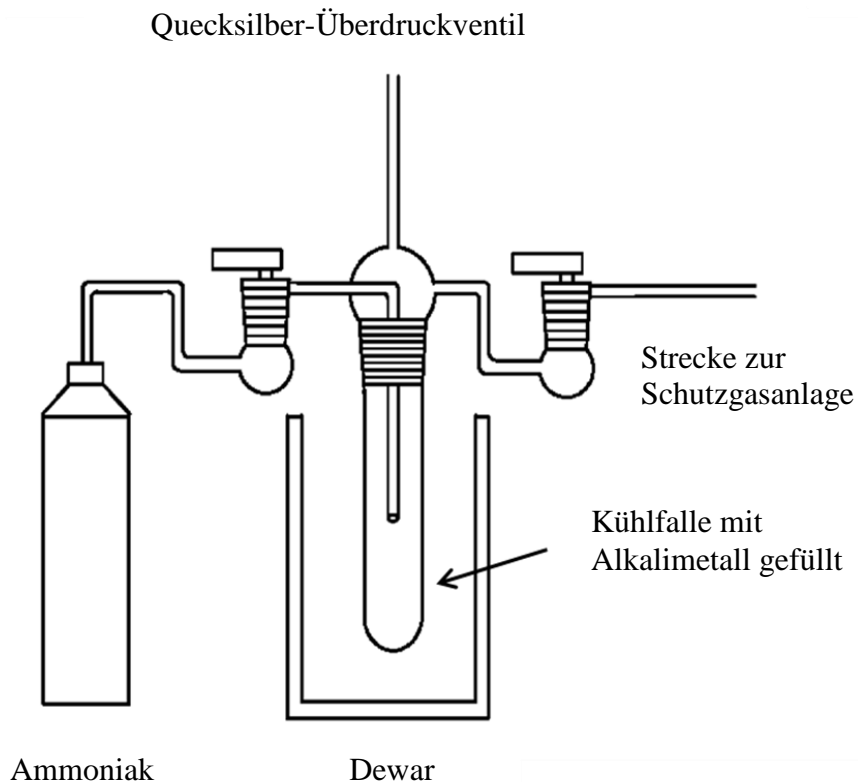


Abbildung 7. Ammoniakanlage.

2.1.3 *Verwendete Glasgeräte*

Als Reaktionsgefäße wurden aus Duranglas gefertigte Schlenkrohre (Abbildung 8) verwendet. Diese Schlenkrohre sind mit Normschliffansätzen versehen und können somit an die Schutzgasanlage angeschlossen werden. Vor dem Gebrauch werden sie dreimal im Vakuum mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt und nach dem Erkalten mit Argon geflutet. Diese Maßnahme dient zur Entfernung von Feuchtigkeit bzw. Luft im Schlenkrohr.

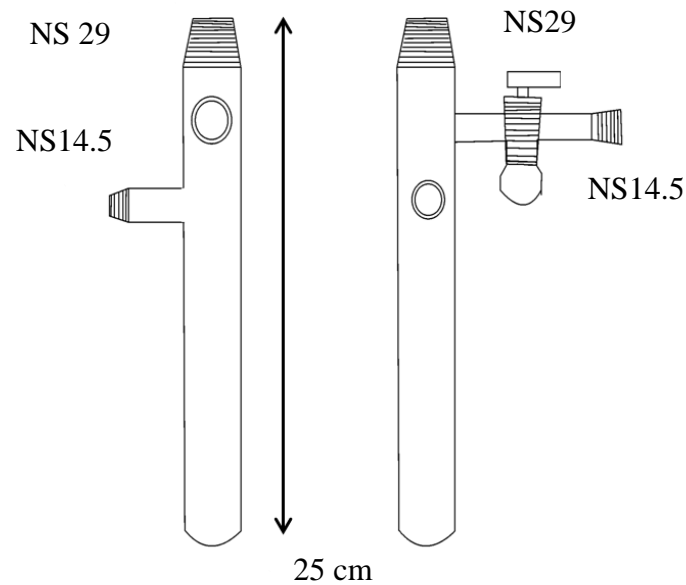


Abbildung 8. Schlenkrohr.

Alternativ zu den bereits angeführten Reaktionsgefäßen finden auch so genannte U-Rohre (Abbildung 9) ihre Verwendung. Bei einem U-Rohr, ebenfalls aus Duranglas angefertigt, sind die zwei Schenkel des Rohres durch eine Glasfritte getrennt. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass Edukte getrennt voneinander eingewogen werden können. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Diffusion kontrolliert und dadurch vermindert.

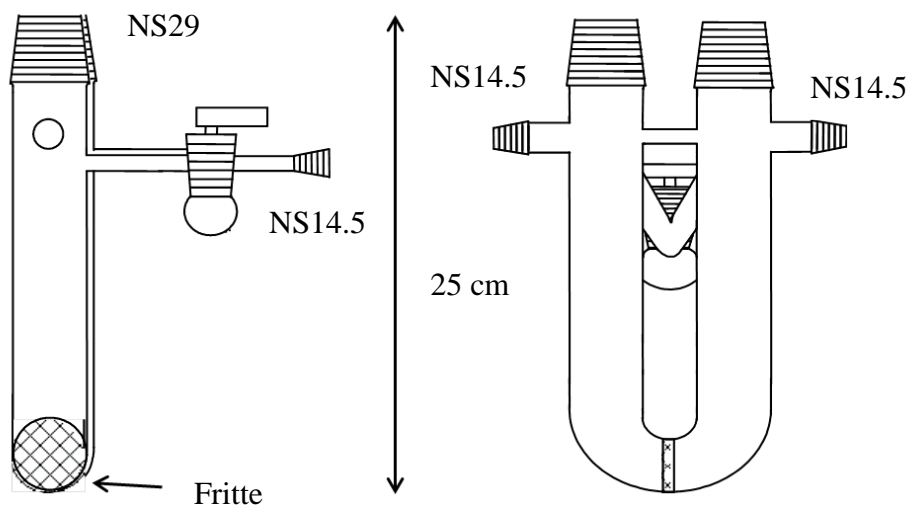


Abbildung 9. U-Rohr.

Falls eine Filtration eines Reaktionsansatzes nach bestimmter Reaktionszeit gewünscht ist, bietet sich die Verwendung von H-Rohren an. Diese haben den Vorteil, dass Ammoniak in den Schenkel, der die Reaktanden enthält, gesondert einkondensiert werden kann. Später ist es bei Bedarf möglich, den Bodensatz durch Umkippen des H-Rohrs von der Lösung abzutrennen.

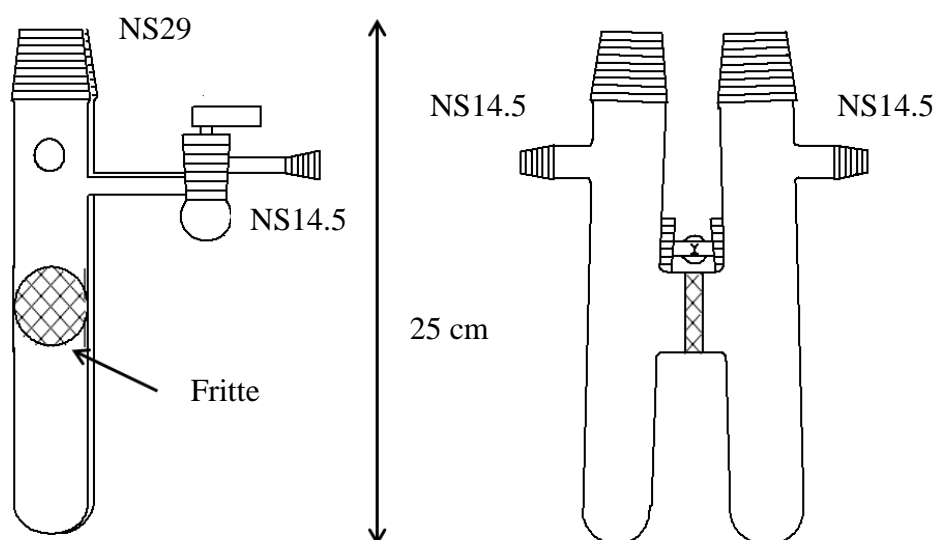


Abbildung 10. H-Rohr.

2.2 Analytische Methoden inklusive verwendete Software

2.2.1 Einkristallpräparation und Röntgenstrukturanalyse

Ammoniakate zeichnen sich durch ihre Oxidations-, Hydrolyse- und Temperaturempfindlichkeit aus. Um Röntgenstrukturanalysen durchführen zu können, wurde eine abgeänderte Form der Methode von Kottke^[30] und Stalke^[31] verwendet. Abbildung 11 zeigt das Vorgehen beim ausgewählten Verfahren. Unter Verwendung eines langen Metalllöffels werden geeignete Kristalle aus dem fortwährend gekühlten Reaktionsgefäß entnommen und in die Vertiefung des Uhrglases überführt. Diese Vertiefung ist mit einem röntgenamorphen, farblosen und bei -40 °C zähflüssigem Perfluorpolyetheröl (Ausimont, Galden HAT 230) bis zum Rand vollgefüllt. Das Öl dient zum einen als Schutzmedium, zum anderen befestigt es den Kristall während der Messung am Goniometerkopf. Das Uhrglas wird von der Unterseite mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Oberhalb sorgt eine im flüssigen Stickstoff eintauchende Kupferspirale, an der eine Düse angebracht ist, für Zufuhr von gekühltem Stickstoff. Mit Hilfe eines Mikroskops wird zunächst ein geeignet erscheinender Kristall ausgewählt, der dann durch Verwendung des Crystal Cap-Systems (Hampton Research) am Goniometerkopf befestigt wird.

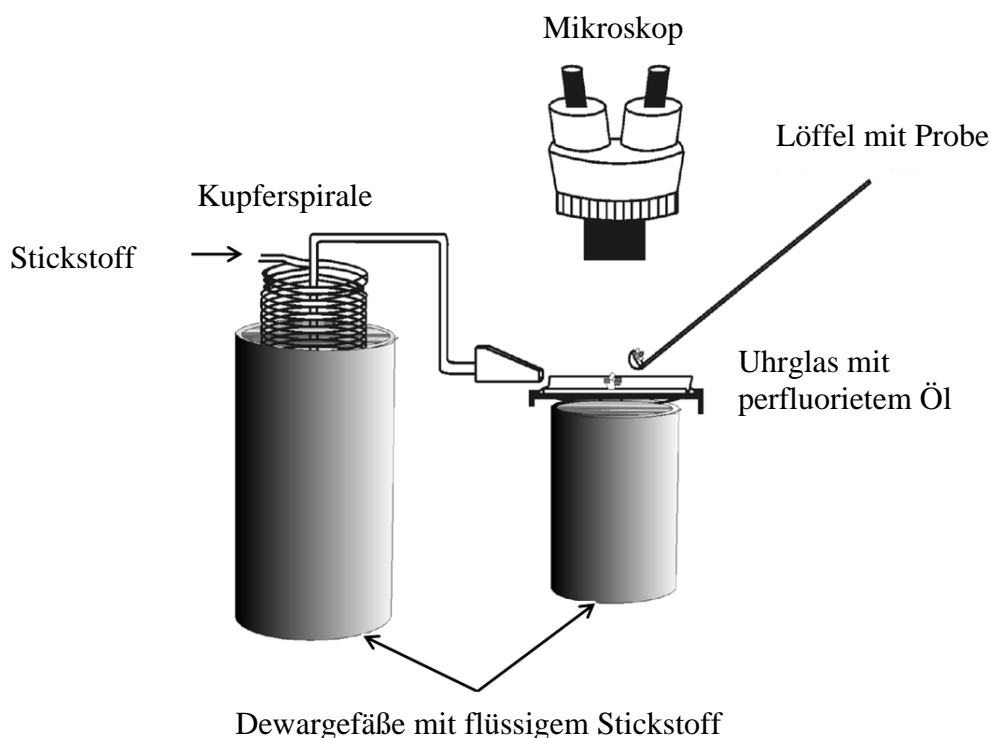


Abbildung 11. Einkristallpräparation.

Die Strukturen der nachfolgenden Verbindungen wurden mittels Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden an einem IPDS (Image Plate Diffraction System) der Fa. Stoe durchgeführt. Ein externes Kühlsystem kühlt die Kristalle auf 123 K, wodurch deren Zersetzung verhindert wird. Die Röntgenstrahlung wird mit einer Molybdänanode erzeugt und mit einem Graphiteinkristall monochromatisiert ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). Mittels einer Bildplatte, die mit Eu^{2+} dotiertem Bariumbromidfluorid beschichtet ist, erfolgt die Detektion der Reflexe. Treffen Röntgenstrahlen ($E \geq 6 \text{ eV}$) auf diese Platte auf, wird Europium(II) zu Europium(III) unter Abgabe eines Elektrons in das Leitungsband des tetragonalen BaFBr:Eu^{2+} oxidiert. Dieses Elektron wird in einem Farbzentrum eingefangen, wodurch ein latentes Bild entsteht. Das so entstandene latente Beugungsbild wird anschließend mit einem He-Ne-Laser ($\lambda=632 \text{ nm}$) abgetastet, was wiederum zur Rekombination der Farbzentren unter Reduktion von Eu^{3+} zu Eu^{2+} führt. Die Intensität der freiwerdenden Fluoreszenzstrahlung wird mittels einer Photozelle mit Photomultiplier gemessen. Sowohl die Position der auftretenden Strahlung als auch deren Intensität enthalten die zur Strukturbestimmung notwendige Information.

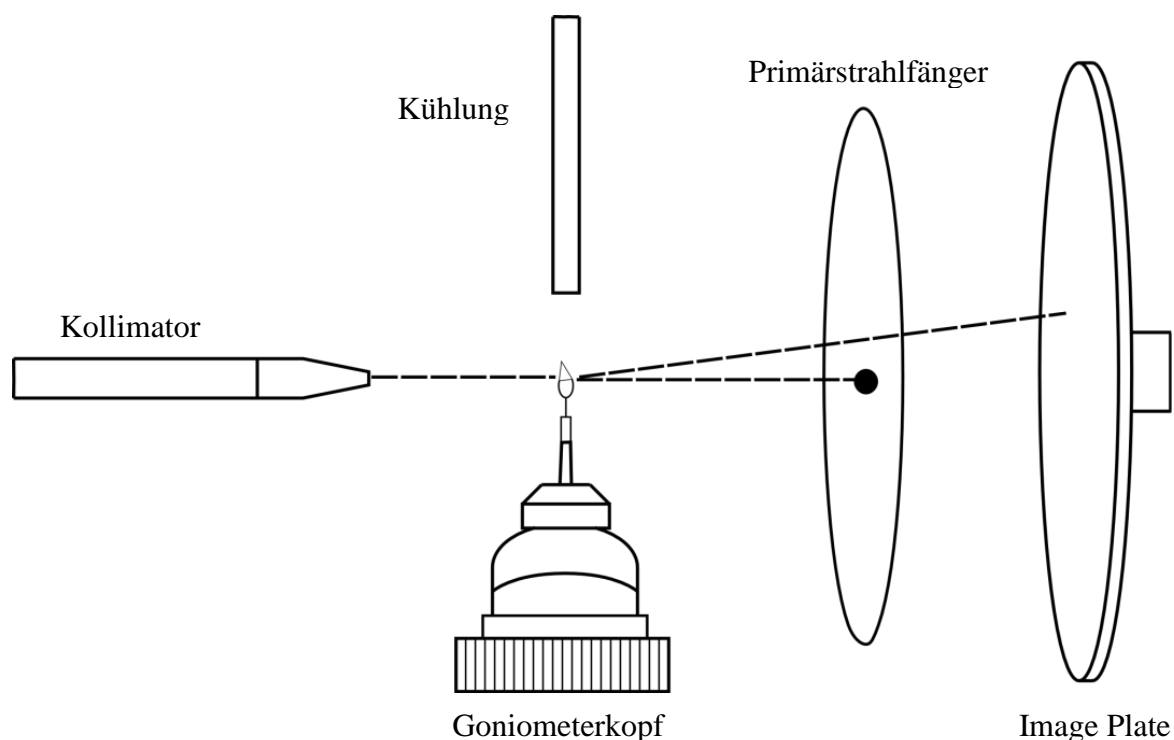


Abbildung 12. Schematische Durchführung der Einkristallstrukturanalyse am IPDS.

Die Datensammlung, -integration und -reduktion der Einkristalle erfolgte mit dem Softwarepaket des verwendeten Stoe IPDS Geräts bzw. der Nachfolgesoftware X-Area 1.35^[32]. Die Raumgruppenbestimmung geschah in der Regel unter Zuhilfenahme des Programms XPREP^[33] oder falls nötig mit der Software des Programmpakets JANA^[34]. Die Strukturen der Verbindungen konnten mit direkten Methoden des Programms SHELXS-97^[35] oder durch charge-flipping mit dem Programm Superflip^[36] gelöst und gegen F^2 mit SHELXL-97^[37] verfeinert werden. Die Absorptionskorrektur der erhaltenen Datensätze wurde nach Optimierung der Kristallgestalt numerisch mit der in X-Area integrierten Software X-RED/X-SHAPE^[38] durchgeführt. Andernfalls wurde für empirische Absorptionskorrekturen DELrefABS (PLATON^[39]) genutzt. Die Richtigkeit der Raumgruppe wurde mit ADDSYM oder ADDSYM-EXC überprüft. Ein Test auf vorhandene Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur nach dem Kriterium von A. Bondi^[40] erfolgte mit CALC-HBOND. Für die graphische Darstellung der Kristallstrukturen diente das Programm DIAMOND^[41].

2.2.2 IR- und Raman-Spektroskopie

Für schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Edukte und der synthetisierten Produkte wurden zusätzlich zur Einkristallstrukturanalyse auch IR- und wenn möglich auch Raman-Spektren aufgenommen. Hierfür wurde das Lösungsmittel aus den Schlenkrohren abgedampft und der in den meisten Fällen zurückgebliebene weiße oder gelbliche Rückstand nach längerem Evakuieren in die Glove-Box eingeschleust und für die Präparation genutzt. Für IR-Untersuchungen wurde eine kleine Probenmenge unter Schutzgas in ein geeignetes Gefäß abgefüllt. Für die Raman-Messungen wurde die Probe in Schmelzpunktröhrchen mit 1.0 mm Durchmesser gefüllt und anschließend an Luft schnellst möglichst abgeschmolzen. Für IR-spektroskopische Untersuchungen stand ein FT-IR-Gerät der Firma Varian zur Verfügung. Die zu untersuchende Probe wurde direkt auf ein Diamond Golden Gate[®] System aufgebracht und vermessen. Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte mit einem FT-Raman-Modul der Firma Varian. Zur Aufarbeitung der erhaltenen Daten und für die Darstellung der Spektren wurde das Programmpaket Origin^[42] genutzt.

3 Spezieller Teil

3.1 Eduktverbindungen

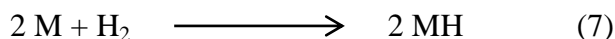
Die in dieser Arbeit verwendeten Elemente und Ausgangsverbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Bezugsquellen verwendeter Elemente und Reagenzien.

Verwendetes Element/Reagenz	Bezugsquelle
Lithium	99%, Chemmetall, Langelsheim
Natrium	> 98%, Merck Eurolab GmbH, Darmstadt, durch Seigern gereinigt
Kalium	> 98%, Merck Eurolab GmbH, Darmstadt, durch Seigern gereinigt
Rubidium, Cäsium	Darstellung nach <i>Hackspill</i> ^[43]
Alkalimetallhydride (Alkalimetall=Kalium, Rubidium, Cäsium)	Darstellung nach <i>Zintl</i> und <i>Harder</i> ^[29]
Kupfer(II)acetat Monohydrat	p.a., Merck Eurolab GmbH, Darmstadt
Orthotellursäure	99%, Fulka, Aldrich-Chemie GmbH&Co., Steinheim
Schwefel	reinst, Plättchen, Aldrich-Chemie GmbH&Co., Steinheim
Tetramethylorthosilikat	99%, Aldrich-Chemie GmbH&Co., Steinheim
Tetraethylorthosilikat	99%, Aldrich-Chemie GmbH&Co., Steinheim
Tetrapropylorthosilikat	97%, Aldrich-Chemie GmbH&Co., Steinheim
Tetraisopropylorthosilikat	97%, ABCR
Tetrakis(2.2.2-trifluoroethoxy)silan	Darstellung nach <i>Froberger</i> ^[44]
<i>tert</i> -Butylalkohol	Aldrich-Chemie GmbH&Co., Steinheim
12-Krone-4 (1.4.7.10-Tetraoxacyclododecan)	98%, Aldrich-Chemie GmbH&Co., Steinheim
15-Krone-5 (1.4.7.10.13-Pentaoxacyclopentadecan)	98%, Aldrich-Chemie GmbH&Co., Steinheim
18-Krone-6 (1.4.7.10.13.16-Hexaoxacyclooctadecane)	99%, Aldrich-Chemie GmbH&Co., Steinheim
Dibenzo-18-Krone-6 (1.4.7.14.17.20-Hexaoxa[7.7]orthocyclophan)	98%, Merck Eurolab GmbH, Darmstadt
2.2.2-crypt (4.7.13.16.21.24-Hexaoxa-1.10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan)	98%, Merck Eurolab GmbH, Darmstadt

3.1.1 Darstellung der Alkalimetallhydride MH ($M=K, Rb, Cs$) aus den Elementen

Die Alkalimetallhydride sind weiße, watteartige, hygroskopische und bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Verbindungen und können nach Reaktionsgleichung (7) aus den Elementen bei einer Temperatur um 390 °C dargestellt werden^[1]. Die Reaktivität der Hydride steigt mit zunehmender Ordnungszahl des Metalls an. Sie reagieren heftig mit Sauerstoff oder Wasser unter violetter Flammenfärbung und einem dumpfen Knall. Aus diesem Grund muss während der Synthese auf den Ausschluss von Luftsauerstoff und Wasser geachtet werden.



Für die Darstellung wurde eine modifizierte Apparatur nach Zintl und Harder^[29] verwendet, die in Abbildung 14 gezeigt ist.

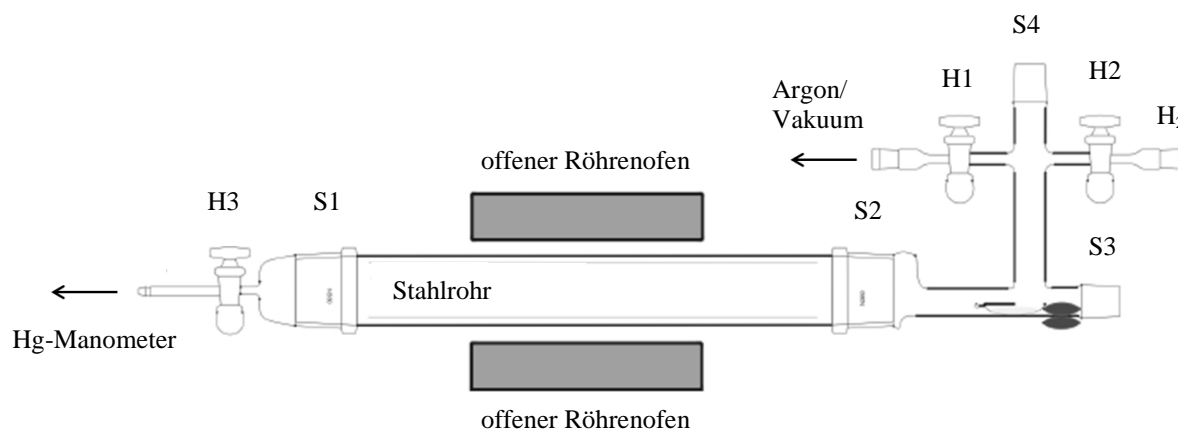


Abbildung 14. Apparatur zur Darstellung von Alkalimetallhydriden, entnommen aus ^[45].

Die Hydridapparatur besteht aus folgenden Einzelteilen:

- Quarzrohr (L=42 cm, Ø=6 cm), an welches an beiden Enden jeweils eine NS 60 Hülse angebracht ist
- Edelstahlrohr (kohlenstoffarm, L=40 cm, Ø=5 cm)
- NS 60 Kappe aus Duranglas mit NS 19 Sackhahn (hier erfolgt Anschluss zum Hg-Manometer)
- Röhrenofen (beidseitig geöffnet, L=22 cm)
- Verteilerstück aus Duranglas, mit dessen Hilfe Argon, Wasserstoff oder Vakuum auf die Anlage gegeben werden kann und das Alkalimetall in das Schiffchen überführt wird. Links befindet sich eine NS 60 Hülse, die so an die restliche Apparatur

angebracht ist, dass das Schiffchen in der aufgebauten Apparatur bei der Bewegung in das Edelstahlrohr etwa auf gleicher Höhe bleibt. Rechts und oben am Verteilerstück befinden sich jeweils ein NS 29 Kern. Die Abzweigungen enden jeweils über NS 19 Hähne in eine NS 14 Hülse.

- Edelstahlschiffchen
- Magnete

Das Quarzrohr wird mit zwei Klammern so befestigt, dass es aus dem umgebenden Röhrenoffen leicht herausgedreht werden kann, sofern dieser aufgeklappt ist. Das im Quarzrohr enthaltene Stahlrohr wird lediglich mittig positioniert. Dann wird die NS 60 Kappe mit geöffneten Hahn links am Quarzrohr angebracht, mit einer NS 60 Klemme gesichert und an das Quecksilbermanometer angeschlossen. Anschließend wird das Verteilerstück auf der anderen Seite des Rohrs positioniert und mit einer weiteren NS 60 Klemme fixiert, so dass der Schliff S4 senkrecht nach oben steht. Das Stahlschiffchen wird durch den Schliff S3 so hineingeschoben, dass der Haken nach links zeigt. Der Magnet wird hinter dem Schiffchen plaziert. Die Abgänge für Gase und Vakuum werden mit Hilfe von NS 14 Kern-/Schlauchadaptern an die Vorratsflasche bzw. an die Schutzgasanlage angeschlossen. Der Schliff S3 wird mit einer gewöhnlichen, der Schliff S4 mit einer Hakenkappe verschlossen und mit einer Gabelklemme gesichert.

Zur Herstellung einer inerten Atmosphäre wird der gesamte Gasraum der Anlage bei geöffneten Hähnen H2 und H3 dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Während jeder Evakuierung wird der Teil der Apparatur zwischen S4 und dem Schiffchen mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt. Nach vorsichtigem Öffnen der Hakenkappe bei S4 unter Argongegenstrom wird die Spitze einer Ampulle mit ca. 1.0 g Alkalimetall abgebrochen und in eine Drahtspirale eingehängt, welche wiederum im Haken fixiert wird. Weiter wird die Kappe auf S4 gesetzt und die Apparatur noch einmal evakuiert und mit Argon geflutet. Zur exakten Überführung des Alkalimetalls aus der Ampulle ins Schiffchen wird das Verteilerstück vorsichtig von außen erwärmt bis sich das Alkalimetall verflüssigt. Durch Anlegen eines leichten Vakuums wird die Schmelze tropfenweise überführt. Nachdem das Alkalimetall erstarrt ist (bei Cäsium empfiehlt sich eine Kühlung des Schiffchens von außen mit Trockeneis), wird das Schiffchen mit Hilfe der Magneten in die Mitte des Stahlrohrs gezogen. Abschließend werden die leere Ampulle mit dem Draht und der innere Magnet im Argongegenstrom über S4 bzw. S3 entfernt, die Apparatur wieder zweimal evakuiert und mit

Argon geflutet. Nun kann der Röhrenofen geschlossen und mit Ofenwolle abgedichtet werden.

Zu Beginn der Reaktion wird die Apparatur nochmals evakuiert und anschließend bei geschlossenem Hahn H1 unter Wasserstoffatmosphäre gesetzt, bis in der Anlage ein Druck bei etwa 660 mmHg vorliegt. Anschließend wird der Hahn H2 wieder geschlossen. Im nächsten Schritt wird der Ofen innerhalb von mindestens drei Stunden auf 350 °C aufgeheizt und dann jeweils in Halbtageesschritten um 10 °C erhöht, bis 390 °C erreicht sind ($T < 390\text{ °C}$: sehr langsame, unvollständige Reaktion; zu schnelle Aufheizrate: Produktverunreinigung durch Alkalimetalltröpfchen).

Entstehendes Hydrid scheidet sich zunächst an den kühlen Enden des Rohrs in Form von weißen Kristallnadeln ab, schließlich wächst die ganze Querschnittsfläche des Rohres zu. Während der Reaktion wird kein neues H_2 zugegeben. Bei einer Menge von etwa 1.0 g Alkalimetall soll die Reaktion bei der Temperaturstufe von 390 °C mindestens sieben Tage laufen. Bei Reaktionsende wird der Ofen innerhalb von vier Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt und die Apparatur wieder aus dem Ofen herausgedreht. H3 wird geschlossen und die Zuleitung für H2 und H3 abgebaut. Anschließend wird der Gasraum evakuiert, H1 geschlossen und die Zuleitung dazu zum Umbau ebenfalls entfernt. Als nächstes wird die gesamte Apparatur (S3 nach oben) vorsichtig in eine ausgepolsterte Schüssel gestellt, so dass das Schiffchen oder das Stahlrohr die Kappe bei S1 nicht zerschlägt. Anschließend wird an H1 die Zuleitung wieder ordnungsgemäß angebracht und die Apparatur unter Argon gesetzt. Im Argongegenstrom wird S3 geöffnet und die NS 29 Kappe durch einen vorher dreimal ausgeheizten, mit Argon gefluteten 500 mL Zweihalskolben mit Hahn, an dem wahlweise Argon oder Vakuum eingestellt werden kann, rasch ersetzt. Sofort wird der Hahn H1 geschlossen, die Zuleitung abmontiert und die Apparatur über den Hahn des Zweihalskolbens evakuiert, mit Argon geflutet und nochmal evakuiert.

Jetzt kann die Apparatur so gedreht werden, dass S1 schräg nach oben zeigt und das Schiffchen bei S2 stehen bleibt und nicht zum Kolben durchfällt. Nach dem Fluten der Apparatur mit Argon wird die Kappe bei S1 im Gegenstrom abgenommen und das Schiffchen mit einem langen Glasstab herausgezogen. Anschließend wird mit einem Glasstab das Reaktionsprodukt durch S2 und S3 in den Rundkolben geschoben. Danach werden alle Teile der Apparatur nacheinander vom Kolben entfernt und dieser mit einem Glasstopfen verschlossen. Zuletzt wird die Zuleitung vom Kolben abgenommen, dieser evakuiert und in die Glove-Box eingeschleust.

Zur Identifikation von Kaliumhydrid bzw. Kaliumamid ist das IR-Spektrum von KNH_2 in Abbildung 15 gezeigt. Die Darstellung des Amids aus KH in flüssigem Ammoniak wird in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben. Da in Datenbanken kein IR-Spektrum von KNH_2 existiert, musste die Zuordnung der Schwingungsbanden anhand von LiNH_2 ^[46], den IR-Spektren von zwei und dreiwertigen Metallamiden^[47] sowie auf Basis von theoretischen Rechnungen^[48] vollzogen werden. Die breite Bande um 3343 cm^{-1} umfasst vermutlich die symmetrische und asymmetrische N–H-Streckschwingung, die im Lithiumamid zwischen 3315 cm^{-1} und 3258 cm^{-1} lokalisiert wurden. Die mittelstarke Bande bei 1647 cm^{-1} entspricht der N–H-Deformationsschwingung. Die starke und schwache Bande bei 1375 cm^{-1} und 881 cm^{-1} findet man auch in den IR-Spektren (KBr-Pressling) der Amidometallate des $\text{Na}[\text{M}(\text{NH}_2)_4]$ oder $\text{Na}_3[\text{M}(\text{NH}_2)_6]$ ($\text{M}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}, \text{La}$). Nach *Linde und Juza* sind diese der asymmetrischen Streck- und Deformationsschwingung eines CO_x -Fragments^[49] zuzuordnen und deuten bereits auf die beginnende Zersetzung des Amids bei der Aufnahme des Spektrums hin. Die schwache Bande bei 1242 cm^{-1} entspricht der in $\text{Y}(\text{NH}_2)_3$ ^[50] gefundenen mittelstarken Bande bei 1210 cm^{-1} und weist auf eine dort nicht näher definierte Verunreinigung des Produkts hin. Dennoch kann die Synthese von KH aus den Elementen und die Gewinnung von KNH_2 aus flüssigem Ammoniak als erfolgreich angesehen werden, zumal die Lagerung und Verwendung von Amiden unter Schutzgasatmosphäre erfolgt. Die Wellenzahlen der charakteristischen N–H-Schwingungen von RbNH_2 und CsNH_2 im IR-Spektrum liegen in ähnlichen Bereichen, weshalb auf eine Darstellung der Spektren verzichtet wird.

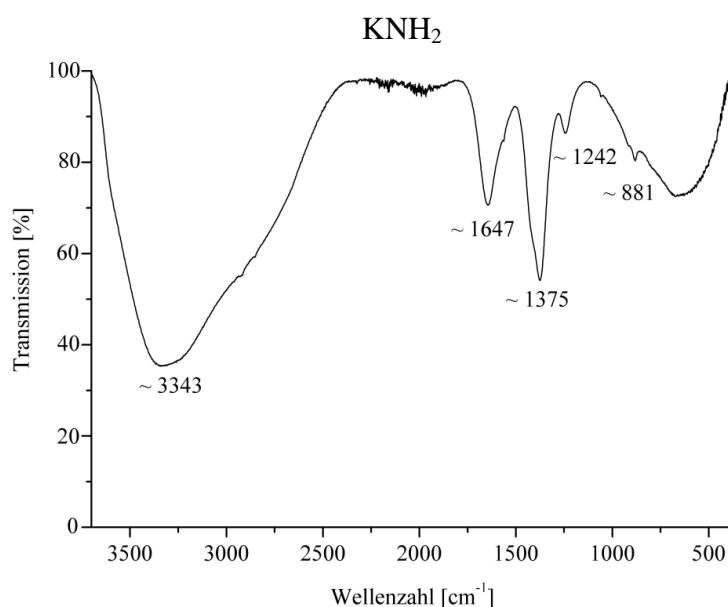


Abbildung 15. IR-Spektrum von KNH_2 .

3.1.2 Synthese von Tetrakis(2.2.2-trifluoroethoxysilan)

Die Darstellung des fluorierten Silikats erfolgte nach der in der Literatur beschriebenen Methode von C. F. Froberger^[44].

Zu 110.1 g (1.1 mol) Trifluoroethanol werden in einem Zeitraum von ca. zwei Stunden insgesamt 42.3 g (250 mmol) Siliciumtetrachlorid über einen Tropftrichter zugegeben. Die tropfenweise Zugabe von SiCl_4 erfolgt unter N_2 -Zufuhr, so dass während der Reaktion entstandenes HCl ausgetrieben werden kann. Dieses wird zunächst über ein mit CaCl_2 gefülltes Trockenrohr geleitet und anschließend durch zwei Waschflaschen, von denen die Letzere mit einer gesättigten Lösung von NaOH zur Neutralisation von HCl gefüllt ist. Anschließend wird die Reaktionslösung für zwei Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Rückflusskühler durch eine einfache Destillationsbrücke mit Vorstoß, Spinne und vier Rundkolben ersetzt und fraktioniert destilliert. Bei einer Siedetemperatur zwischen 76 °C und 78 °C kondensiert nicht umgesetztes $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in einen Vorlagekolben. Bei Siedetemperaturen von 161–163 °C und 164–165 °C (laut Literatur^[19]: 158–164 °C) erhält man zwei Fraktionen (erste Fraktion: 65.7 g, 0.2 mol; zweite Fraktion: 5.2 g; 12.0 mmol), die dem gewünschten Produkt entsprechen.

Die Abbildungen 16 und 17 zeigen die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beider Fraktionen.

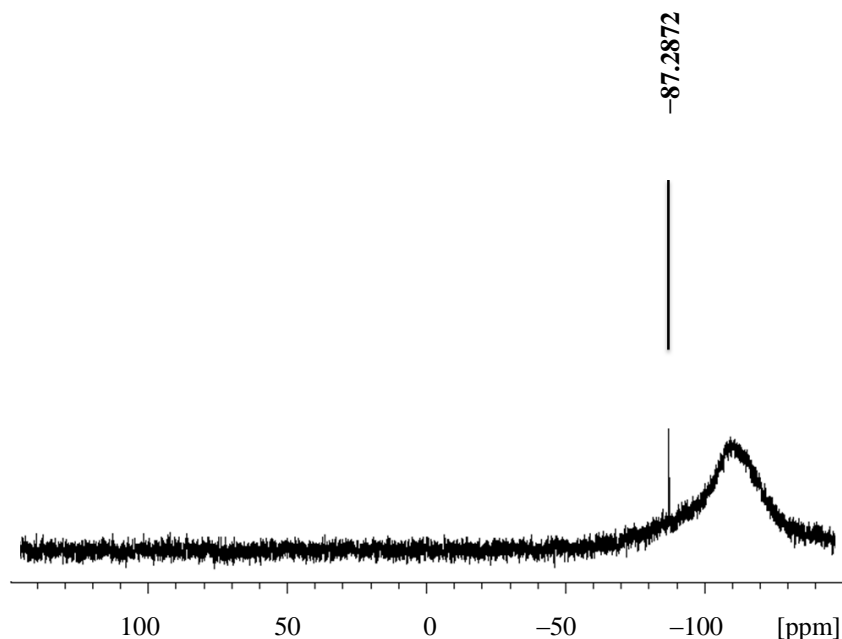
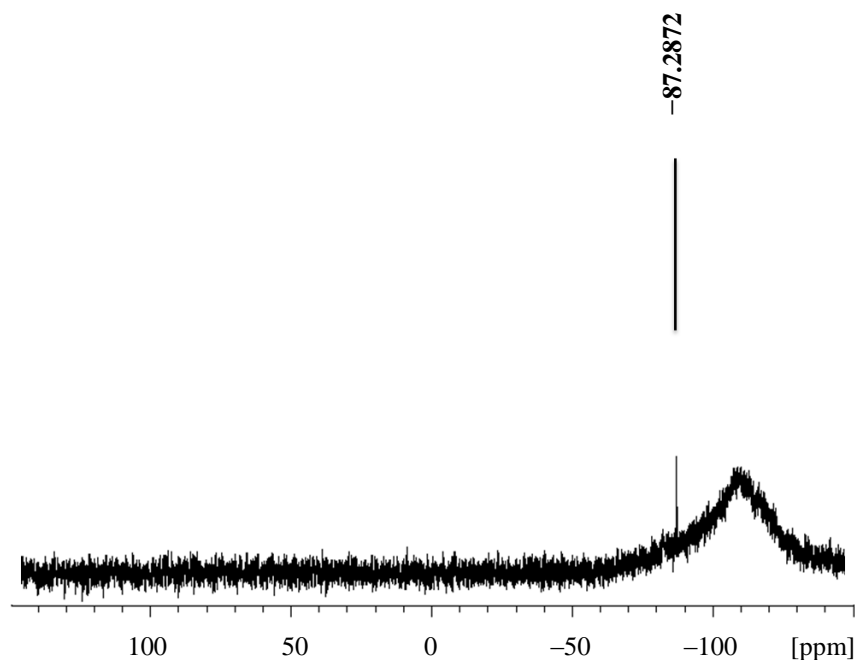


Abbildung 16. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der ersten Fraktion.



Abbildungen 17. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der zweiten Fraktion.

Für beide Fraktionen wurden im jeweiligen $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Messungen bei Raumtemperatur in CDCl_3) ein Singulett-Signal für das vierfachkoordinierte Siliciumatom erhalten (erste Fraktion: -87.2872 ppm; zweite Fraktion: -87.2859 ppm) und diese stimmen nahezu mit den Daten aus der Literatur^[19] überein. Die Autoren erhielten ein entsprechendes Signal bei -86.84 ppm.

Da die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren identisch waren, wurden beide Fraktionen vereinigt und ein IR-Spektrum aufgenommen, das in Abbildung 18 zu sehen ist.

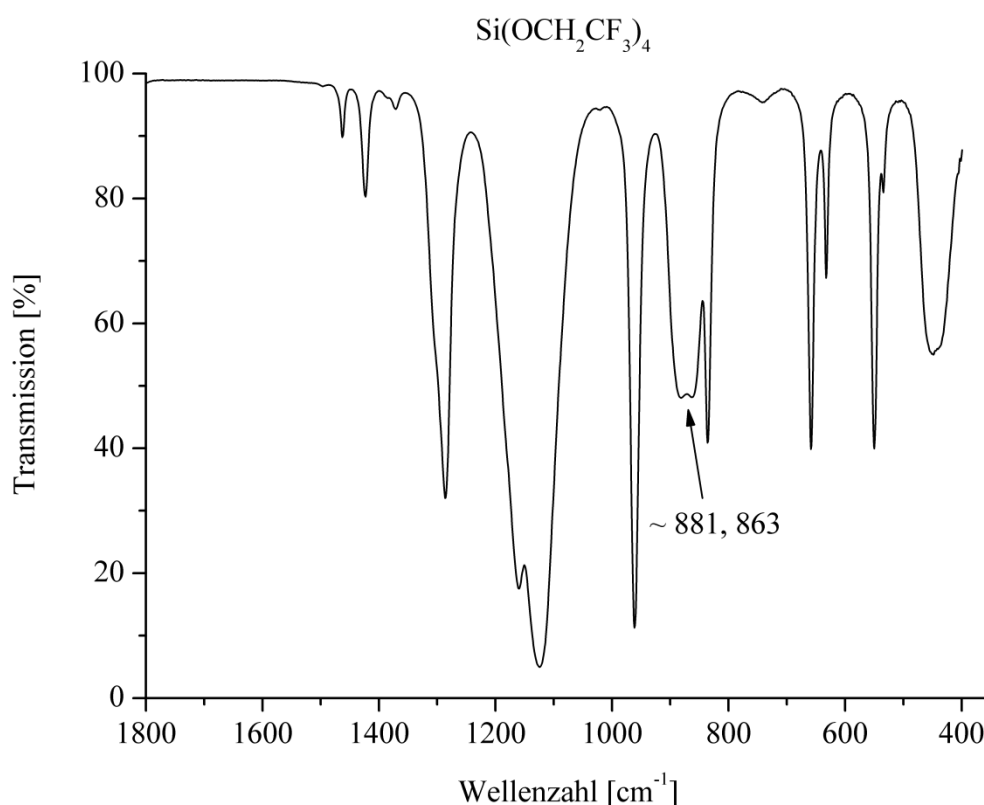


Abbildung 18. IR-Spektrum von Tetrakis(2.2.2-trifluoroethoxy)silan.

Tabelle 3 zeigt die charakteristischen Schwingungen und deren Zuordnung zu den Wellenzahlen. Da in verschiedenen Datenbanken kein IR-Spektrum der synthetisierten Verbindung gefunden werden konnte, erfolgte die Zuordnung der Schwingungsbanden auf Basis der Daten von Tetraethoxysilan^[51] und Trifluoroethanol^[52]. Die starke Doppelbande bei ungefähr 881 cm⁻¹ und 863 cm⁻¹ konnte der asymmetrischen Si–O-Streckschwingung zugeordnet werden und ist gegenüber den entsprechenden Si–O-Streckschwingungen im TEOS-Molekül zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Blauverschiebung der Streckschwingung ist auf den stärkeren Lewis-sauren Charakter des Siliciumatoms im fluorierten TEOS zurückzuführen, welcher durch die elektronegativen Trifluoromethanreste und deren elektronenziehenden Wirkung resultiert. Die IR-inaktive symmetrische Si–O-Streckschwingung bei etwa 742 cm⁻¹ spielt für die weiteren Charakterisierungen fluorierter Spezies keine Rolle und ist nur aus Gründen zur Vollständigkeit angegeben. Das Tetrakis(2.2.2-trifluoroethoxy)silan wurde weiter ohne erneute Aufarbeitung oder Reinigung für verschiedene Reaktionsansätze genutzt.

Tabelle 3. Daten aus dem IR-Spektrum; Wellenzahlen in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben.

$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4$	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (exp.)	[51]	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}^{[52]}$	Zuordnung
2968 (w) 2906 (w)	2975–2889	2977–2893	3004–2952	C–H-Streckschwingungen (nicht im Spektrum gezeigt)
1463 (m) 1423 (m) 1387 (sh) 1371 (sh)	1484–1365	1484–1366	1464–1366	C–H-Deformationsschwingungen
1286 (s)	1296	1296	1288	C–C-Streckschwingung
1160 (s) 1124(s)	1168–1075	1170–1083	1172–1085	C–H-Deformationsschwingungen, C–F- und asym. C–O-Streckschwingungen
961 (s)	958	964	936	C–H-Deformationsschwingung
881 (s) 863 (s)	784	792		asym. Si–O-Streckschwingungen
836 (s)			830	sym. C–F-Streckschwingung
742 (w)	655			sym. Si–O-Streckschwingung
659 (s) 633 (s) 550 (s) 534 (w)			662–545	C–F-Deformationsschwingungen
448 (s)	467	478		C–C-Deformationsschwingung

3.2 Ammoniakhaltige und solvatreie pentakoordinierte Alkalimetall-Alkoxysilanate

3.2.1 Einführung

Bereits bei der Untersuchung des Verhaltens von Kieselsäuren im Ammonosystem postulierte *Schmitz-DuMont* die Bildung einer $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5]^-$ -Spezies mit einem fünffachkoordinierten Siliciumzentralatom. Im Falle des $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5]$ wurden sogar Debyeogramme aufgenommen^[26].

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts stieg das Interesse an hyperkoordinierten Si-Verbindungen rapide an. Über die gezielten Forschungsschwerpunkte wurde bereits in der Einleitung berichtet.

Die erste Kristallstruktur einer hyperkoordinierten Si-Spezies mit fünf Kohlenstoffliganden wurde 1999 von *Kolomeitsev et al.*^[53] publiziert, siehe Abbildung 19i. Im Anschluss daran folgten weitere Publikationen von *Lammertsma et al.*^[54, 55] (Abbildung 19ii) und *West et al.*^[56], die ebenfalls über Kristallstrukturen, deren Anionen $\text{Si}-\text{C}_5$ -Gerüste enthielten, berichteten. Des Weiteren existieren auch NMR-spektroskopische Untersuchungen^[55, 57] und theoretische Rechnungen hinsichtlich der elektronischen Struktur oder der Stabilität solcher Systeme^[58].

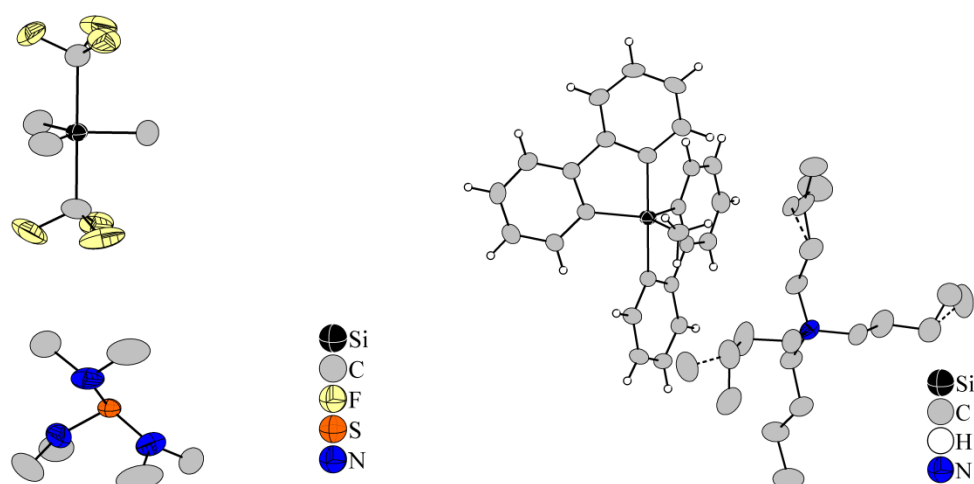


Abbildung 19. i) Kristallstruktur von $\{\text{S}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{CF}_3)_2]$ ohne H-Atome gezeigt^[53]; ii) Kristallstruktur von $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})(\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{Si})$ mit fehlgeordneten C-Atomen im Kation und H-Atomen im Anion dargestellt^[54]; alle Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit präsentiert.

In der Si-O-Chemie sind nur Kristallstrukturen von Verbindungen mit Si-O₅-Gerüsten bekannt, in denen die trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre der Si-Atome durch chelatisierende Liganden stabilisiert wurde, siehe Tabelle 4 und 5. Bis heute konnten [Si(OR)₅]⁻-Anionen mit R=Alkylreste lediglich mittels ²⁹Si-NMR-Spektroskopie detektiert werden^[19]. Hierbei gelang es den Autoren nur unter Verwendung von 18-Krone-6 das in THF gebildete Anion durch den kationischen [(K@18-Krone-6)]⁺-Komplex zu stabilisieren und nachzuweisen.

Tabelle 4. Übersicht von gemittelten Si-O-Abständen, O_{ax}-Si-O_{ax}- und maximalen O_{äq}-Si-O_{äq}-Winkeln literaturbekannter Verbindungen mit Alkalimetallkationen.

Verbindung	Si-O _{ax} in [Å]	Si-O _{äq} in [Å]	O _{ax} -Si-O _{ax} in [°]	O _{äq} -Si-O _{äq} in [°]	τ-Wert
(K@18-Krone-6) {[(CH ₃) ₄ C ₂ O ₂] ₂ SiOCHCH ₃ CH ₃ } ^[19]	1.744	1.688	171.7	130.8	0.68
K[Si(C ₄ O ₃ H ₆) ₂ (OH)] ^[59]	1.753	1.684	167.3	131.8	0.60
Na[Si(C ₂ O ₂ H ₄) ₂ (C ₂ O ₂ H ₅)] · 0.25C ₂ H ₃ N ^[60]	1.770	1.690	173.8	128.1	0.76

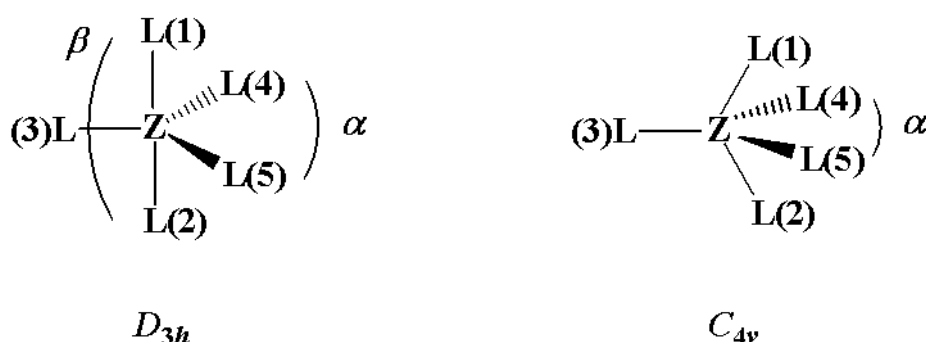
Tabelle 5. Übersicht von gemittelten Si-O-Abständen O_{ax}-Si-O_{ax}- und maximalen O_{äq}-Si-O_{äq}-Winkeln literaturbekannter zwitterionischer Verbindungen.

Verbindung	Si-O _{ax} in [Å]	Si-O _{äq} in [Å]	O _{ax} -Si-O _{ax} in [°]	O _{äq} -Si-O _{äq} in [°]	τ-Wert
SiO ₈ C ₃₅ N ₂ H ₃₈ ^[21]	1.794	1.663	175.0	124.5	0.84
SiO ₇ C ₁₂ NH ₂₃ ^[61]	1.790	1.652	176.8	121.0	0.93
SiO ₇ C ₁₃ NH ₂₅ ^[61] (Anion A+B)	1.795,	1.653,	172.7,	126.0,	0.78,
	1.798	1.655	172.0	125.4	0.78
Si ₂ S ₃ O ₁₇ C ₂₄ N ₂ H ₄₈ ^[17]	1.801,	1.654,	177.4,	121.8,	0.93,
	1.804	1.657	176.6	122.5	0.90

In diesem Kapitel werden eine Reihe von pentakoordinierten Silanaten vorgestellt, die im Zuge der Reaktionen von Tetraalkoxysilanen in flüssigem Ammoniak dargestellt, isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten. Neben den resultierenden Strukturmotiven, die auf inter- und intramolekularen Wechselwirkungen basieren, steht der strukturelle Aufbau der Anionen im Mittelpunkt der Diskussionen.

Allgemein lassen sich die ausgebildeten Polyeder in fünffachkoordinierten Verbindungen entweder als trigonale Bipyramide mit *D*_{3h}-Symmetrie oder als quadratische

Pyramide mit C_{4v} -Symmetrie beschreiben. Beide geometrischen Anordnungen stellen Grenzfälle dar und sind unter der Voraussetzung, dass alle Substituenten am Zentralatom freidrehbar sind, durch intramolekulare Prozesse wie die Berry-Pseudorotation ineinander überführbar. In den meisten Verbindungen weichen die Polyeder von der Idealform ab. Die Verzerrung lässt sich mit dem Addison- bzw. Winkel-Struktur-Parameter (τ) berechnen und beschreiben, wie in Abbildung 20 aufgeführt. Die Methode wurde von *Addison und Reedijk*^[62] entwickelt und geht auf das Modell von *Muetterties und Guggenberger*^[63] zurück.



$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ} \quad (8)$$

Abbildung 20. Koordinationspolyeder in fünffachkoordinierten Verbindungen: links trigonale Bipyramide, rechts quadratische Pyramide; unten: Formel zur Berechnung des Winkel-Struktur-Parameter (τ), α und β Zahlenwerte in $^\circ$.

In einer idealen trigonalen Bipyramide sind die Winkel α zwischen $L(3)$, $L(4)$ und $L(5)$ gleich 120° und der Winkel β zwischen $L(1)$, Z und $L(2)$ gleich 180° , wogegen in einer quadratischen Pyramide alle Winkel gleich groß sind. Wie bereits erwähnt liegt in der Realität immer ein Grad der Verzerrung vor, wodurch die Winkel von 120° und 180° abweichen. β wird stets als der Größere von beiden definiert. Für die Berechnung von τ wird für α immer der Winkel mit der größten Abweichung von 120° eingesetzt. Gemäß der Definition hat τ in einer trigonalen Bipyramide den Zahlenwert 1, in einer quadratischen Pyramide 0.

3.2.2 *Pentakoordinierte Alkalimetall-Alkoxysilanate ohne Chelatliganden*

3.2.2.1 *K[Si(OCH₃)₅]*

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde im Handschuhkasten 50 mg (1.1 mmol) KH eingewogen und ca. 20 mL Ammoniak aufkondensiert. Hierbei entstand reichlich Wasserstoff, so dass das Reaktionsgefäß mehrmals zur Entfernung von H₂ evakuiert werden musste, ehe NH₃ ins Schlenkrohr kondensierte. Nach einer Woche Lagerung wurde das Lösungsmittel abgezogen und es blieb weißes KNH₂-Pulver zurück. Dazu wurden dann 27 mg (0.1 mmol) 18-Krone-6 und 0.5 mL (3.3 mmol) Tetramethoxysilan im Argongegenstrom gegeben und wieder 20 mL NH₃ einkondensiert und bei –38 °C gelagert. Binnen eines Tages waren alle Bestandteile gelöst. Nach zweimonatiger Lagerung des Reaktionsansatzes bei –78 °C waren am Boden des Gefäßes farblose Kristalle gewachsen, von denen ein Passender röntgenographisch charakterisiert wurde.

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung direkter Methoden (SHELXS) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und lieferte zunächst die Lagen von zwei Kalium-, zwei Silicium-, zehn Sauerstoff- und zehn Kohlenstoffatomen. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome und numerischer Absorptionskorrektur wurden die H-Atome der Methylgruppen mit einem geeigneten Reitermodell (HFIX 137) geometrisch konstruiert. Alle Atome nehmen die allgemeine *Wyckoff*-Lage $2i$ ein. Ein Test auf übersehene Symmetrieelemente verlief negativ (ADDSYM). Die Restelektronendichte befindet sich in unmittelbarer Nähe um das Alkalimetallion.

In Tabelle 6 sind die Daten der Einkristallstrukturanalyse zusammengefasst.

Tabelle 6. Kristalldaten von K[Si(OCH₃)₅].

Summenformel	KS ₅ O ₅ C ₅ H ₁₅
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	222.3
Kristallgröße [mm]	0.1×0.2×0.2
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	
a [Å]	8.372(17)
b [Å]	10.566(2)
c [Å]	12.756(3)
α [°]	89.75(3)
β [°]	89.48(3)
γ [°]	79.40(3)
Volumen [Å ³]	1109.1(4)
Z	4
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.287
Dichte [g/cm ³]	0.666
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	236
Röntgenquelle	Mo- K_{α} , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–204.3
φ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	9
θ -Bereich [°]	1.96–25.50
Gesamtzahl der Reflexe	10957
Zahl der unabhängigen Reflexe	3691
R_{int}	0.1048
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	89.3
Parameter/Restraints	282/0
GooF	1.205
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.1109, 0.3204
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.1381, 0.3321
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.513/–0.764

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung (Abbildung 21) enthält zwei symmetrie-unabhängige, formal einfach negativ geladene Pentamethoxysilanationen und zwei Kaliumkationen. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten der Verbindung.

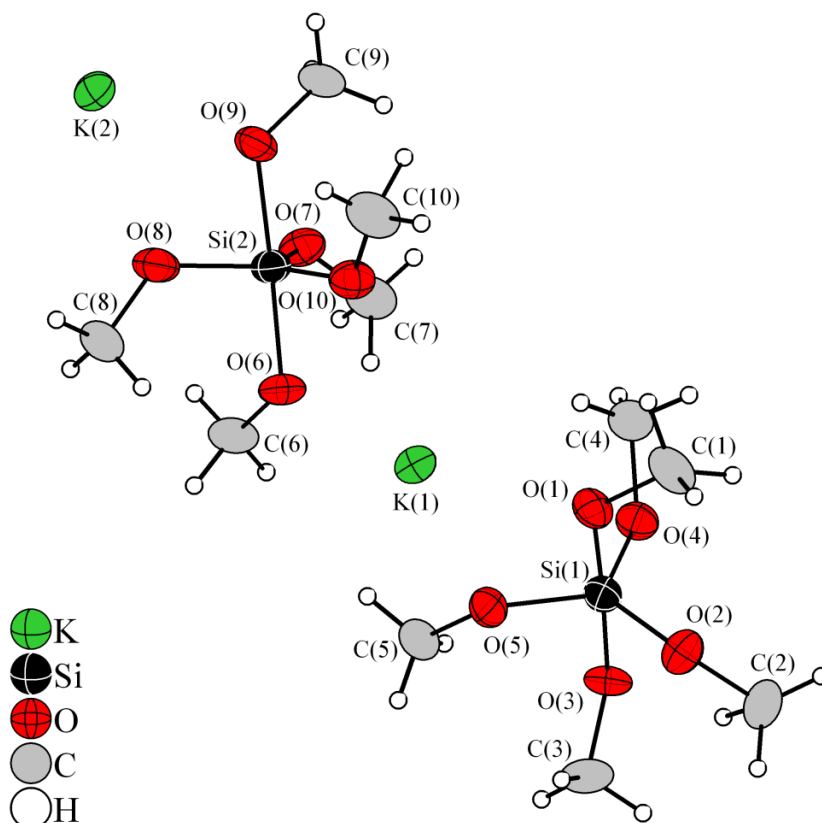


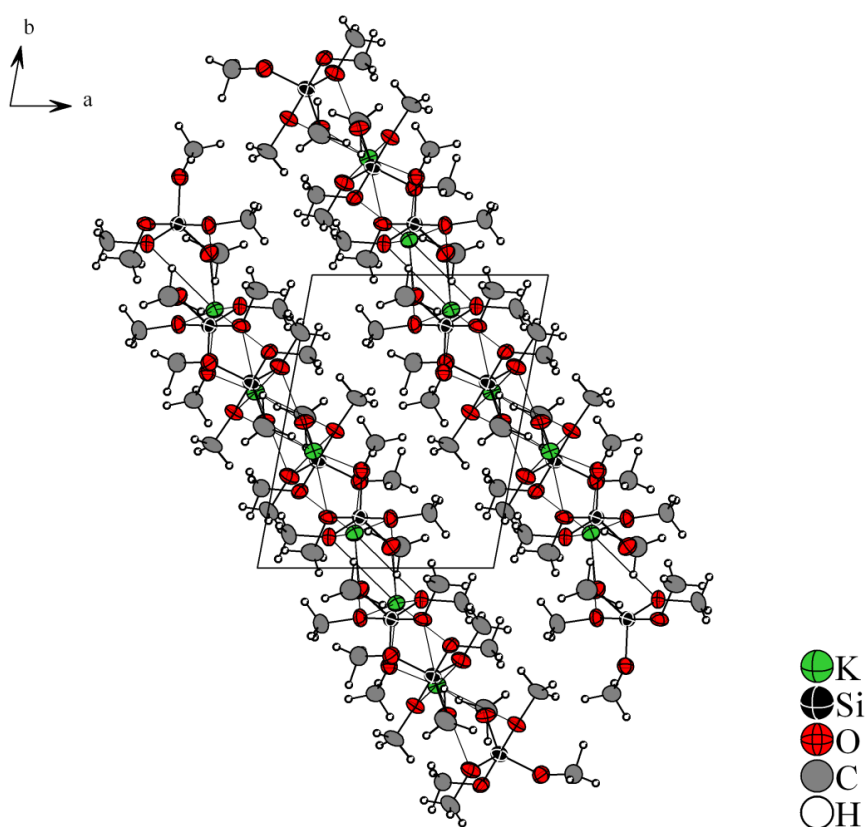
Abbildung 21. Asymmetrische Einheit von K[Si(OCH₃)₅]; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; ausgewählte Abstände in [Å] und Winkel in [°]:

Si(1)–O(1)=1.812(6), Si(1)–O(2)=1.723(8), Si(1)–O(3)=1.806(6), Si(1)–O(4)=1.678(7), Si(1)–O(5)=1.712(7),
 Si(2)–O(6)=1.806(6), Si(2)–O(7)=1.683(8), Si(2)–O(8)=1.714(7), Si(2)–O(9)=1.809(6), Si(2)–O(10)=1.685(7),
 O(1)–Si(1)–O(3)=177.7(3), O(4)–Si(1)–O(5)=120.7(4), O(2)–Si(1)–O(4)=120.2(4), O(2)–Si(1)–O(5)=119.0(4),
 O(6)–Si(2)–O(9)=177.9(3), O(7)–Si(2)–O(10)=120.0(4), O(7)–Si(2)–O(8)=118.1(4),
 O(8)–Si(2)–O(10)=121.8(4).

In beiden Anionen sind die Sauerstoffatome der fünf Methoxygruppen an das Siliciumatom gebunden. Entsprechende Abstände und Winkel sind der Bildunterschrift von Abbildung 21 zu entnehmen. Die beiden Si–O-Bindungen in axialer Position sind mindestens 0.1 Å länger als die drei Si–O-Abstände in äquatorialer Position. Insgesamt betrachtet sind

alle diese Si–O-Bindungen länger als die theoretisch berechneten^[64] bzw. experimentell^[65] erhaltenen Abstände im Tetramethoxysilan, welche die Werte 1.646 Å und 1.613 Å annehmen. Berechnet man die Winkel-Struktur-Parameter (τ), so zeigt sich, dass für beide Siliciumatome nahezu ideale D_{3h} -Symmetrie vorliegt. Im Einzelnen betragen die τ -Werte 0.95 für Si(1) und 0.94 für Si(2). Damit weichen sie nur geringfügig von der idealen Geometrie ab. Die C–O-Bindungslängen reichen von 1.408 Å bis 1.468 Å und liegen hier im ähnlichen Bereich wie im TMOS-Molekül (1.414 Å)^[65]. Jedes Sauerstoffatom interagiert mit je einem Kation. Die Abstände hierfür liegen zwischen 2.646 Å und 3.341 Å und sind somit deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien für Kalium und Sauerstoff (2.75 Å und 1.52 Å)^[40].

Beide Kaliumionen üben analoge Wechselwirkungen mit Sauerstoffatomen aus, d.h. beide Kationen werden von jeweils sieben O-Atomen in den angeführten Abständen koordiniert. Daraus ergibt sich eine Schichtstruktur, nach *Niggli* $\frac{2}{\infty}\{K[Si(OCH_3)_5]\}$, die in Abbildung 22 gezeigt ist.



Abbildungen 22. Schichtstruktur von K[Si(OCH₃)₅] mit Projektion in *ab*-Ebene; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.2.2.2 K[Si(OCH₃)₅] · NH₃

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Für die Synthese der Verbindung wurden 59 mg (1.5 mmol) elementares Kalium und 40 mg (0.1 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 in der Glove-Box eingewogen, 0.5 mL (3.3 mmol) Tetramethoxysilan im Argongegenstrom zugetropft, 20 mL NH₃ aufkondensiert und bei –38°C gelagert. Innerhalb von zwei Tagen war die zunächst blaue Lösung klar und farblos. Nach vierwöchiger Lagerung war eine Vielzahl an farblosen Kristallen im Schlenkgefäß gewachsen, von denen einer aus der Ammoniaklösung isoliert und am IPDS vermessen wurde.

Die Zellbestimmung anhand der erfassten Reflexe lieferte eine monokline Zelle. Die Raumgruppe ließ sich bedingt durch die Auslöschungsbedingungen zu *C2/c* bestimmen. Die Struktur konnte mit direkten Methoden gelöst werden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Absorptionskorrektur wurde mit X-RED/X-SHAPE durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen und der Ammoniakmoleküle konnten aus den Differenzfourierkarten entnommen und anschließend isotrop verfeinert werden. Die C–H-Abstände liegen im literaturbekannten^[66], typischen Bereich und die N–H-Abstände reichen von 0.794 Å bis 0.994 Å. ADDSYM-EXT bzw. CALC-HBOND bestätigten sowohl die Symmetrie als auch das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen.

Die gleiche Zelle konnte ebenso nach Orientierungsaufnahmen an unterschiedlichen Einkristallen aus anderen Ansätzen bestimmt werden. Hierbei handelte sich um Ansätze mit KH, Dibenzo-18-Krone-6 und TMOS oder um Ansätze von K bzw. KH mit TMOS in NH₃.

Tabelle 7 zeigt alle Daten zur Einkristallstrukturanalyse von K[Si(OCH₃)₅] · NH₃.

Tabelle 7. Kristalldaten von K[Si(OCH₃)₅] · NH₃.

Summenformel	KS ₅ C ₅ O ₅ NH ₁₈
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	239.4
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	30.768(6)
<i>b</i> [Å]	12.494(3)
<i>c</i> [Å]	19.188(4)
<i>β</i> [°]	104.13(3)
Volumen [Å ³]	7153.0(2)
<i>Z</i>	24
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.540
Dichte [g/cm ³]	1.334
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	3072
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
<i>φ</i> -Bereich [°]	0–245.7
<i>φ</i> -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	6
<i>θ</i> -Bereich [°]	1.99–25.51
Gesamtzahl der Reflexe	32413
Zahl der unabhängigen Reflexe	6580
<i>R</i> _{int}	0.0396
Vollständigkeit gegenüber <i>θ</i> [%]	98.8
Parameter/Restraints	568/0
GooF	0.952
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0350, 0.0773
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0514, 0.0818
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.500/–0.194

Strukturbeschreibung

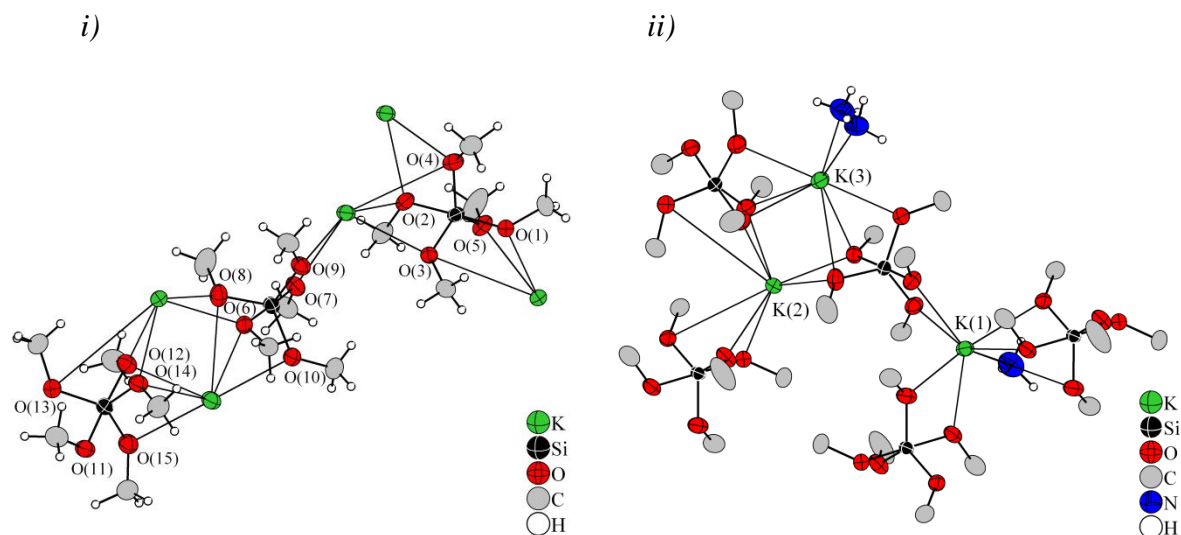
Die asymmetrische Einheit enthält insgesamt drei symmetrieunabhängige Formeleinheiten der Verbindung. Alle Atome liegen auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage 8f.

Als einfach negativ geladenes Anion liegt wieder ein von fünf Methoxygruppen koordiniertes Si-Atom vor. Als kationische Komponente dient ein Kaliumion zum Ladungsausgleich. Des Weiteren enthält die Verbindung Ammoniakmoleküle, die wie später zu sehen ist, Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoffatomen der Methoxygruppen ausbilden. Die drei kristallographisch verschiedenen Siliciumatome werden jeweils von fünf verschiedenen Sauerstoffatomen der Alkoxygruppen koordiniert. Die Bindungslängen und -winkel aller Si–O- bzw. O–Si–O-Einheiten sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Si–O-Abstände stimmen in etwa sowohl in axialer als auch in äquatorialer Position mit denen aus K[Si(OCH₃)₅] überein. Das gleiche Bild spiegeln auch die C–O-Abstände wider. Diese reichen von 1.388 Å bis 1.421 Å. Die Kohlenstoffatome tragen die H-Atome in Abständen von ca. 0.853–1.057 Å. Die berechneten τ -Werte 0.96, 0.94 und 0.92 für Si(1), Si(2) und Si(3) bestätigen die trigonal-pyramidale Geometrie der Anionen. Mit Ausnahme des O(11)-Atoms werden alle Sauerstoffatome von mindestens einem Kaliumkation in Abständen zwischen 2.654 Å und 4.250 Å koordiniert (vgl. Abbildung 23i).

Die drei Kationen stehen mit den Sauerstoffatomen der Silanationen und den Stickstoffatomen der Kristallammoniakmoleküle in Kontakt, so dass K(1), K(2) und K(3) jeweils die Koordinationszahl acht besitzen. Daraus resultieren eindimensionale Stränge mit der *Niggli*-Formel $\infty \{K(1)(NH_3)K(2)K(3)(NH_3)_2[Si(OCH_3)_5]_3\}$, wie sie in Abbildung 24 gezeigt sind. Alle relevanten K–O- bzw. K–N-Abstände sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

Tabelle 8. Si–O–Abstände innerhalb der kristallographisch verschiedenen Anionen.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]
Si(1)–O(1)	1.774(16)	Si(3)–O(11)	1.754(17)	O(1)–Si(1)–O(2)	178.3(8)
Si(1)–O(2)	1.775(17)	Si(3)–O(12)	1.775(17)	O(3)–Si(1)–O(4)	119.8(9)
Si(1)–O(3)	1.678(15)	Si(3)–O(13)	1.686(17)	O(3)–Si(1)–O(5)	120.5(9)
Si(1)–O(4)	1.680(17)	Si(3)–O(14)	1.699(16)	O(4)–Si(1)–O(5)	119.6(9)
Si(1)–O(5)	1.697(16)	Si(3)–O(15)	1.681(17)	O(6)–Si(2)–O(7)	177.2(8)
Si(2)–O(6)	1.783(16)			O(8)–Si(2)–O(9)	120.7(9)
Si(2)–O(7)	1.761(16)			O(8)–Si(2)–O(10)	118.8(9)
Si(2)–O(8)	1.696(16)			O(9)–Si(2)–O(10)	120.3(9)
Si(2)–O(9)	1.678(16)			O(11)–Si(3)–O(12)	177.8(8)
Si(2)–O(10)	1.692(17)			O(13)–Si(3)–O(14)	120.5(9)
				O(13)–Si(3)–O(15)	122.8(9)
				O(14)–Si(3)–O(15)	116.5(9)

**Abbildungen 23.** Wechselwirkung von K⁺ mit O-/N-Atomen:*i)* Koordinationssphäre der Sauerstoffatome*ii)* Koordinationssphäre der Kationen

ausgewählte Atomabstände in [Å]:

K(1)–O(2)=2.875(17), K(1)–O(2)#1=2.716(17), K(1)–O(3)=2.876(16), K(1)–O(4)=3.678(19),
 K(1)–O(4)#1=2.880(18), K(1)–O(7)=2.719(17), K(1)–O(9)=2.775(17), K(1)–N(1)=2.969(3),
 K(2)–O(1)#2=2.934(16), K(2)–O(3)#3=3.962(17), K(2)–O(5)#2=2.794(17), K(2)–O(6)=2.694(15),
 K(2)–O(8)=2.751(17), K(2)–O(12)=2.654 (17), K(2)–O(13)=4.254(18), K(2)–O(14)=2.730(17),
 K(3)–O(6)=2.897(19), K(3)–O(8)=3.210(19), K(3)–O(10)=2.778(17), K(3)–O(12)=2.771(17),
 K(3)–O(14)=3.242(17), K(3)–O(15)=2.826(17), K(3)–N(2)=2.884(2), K(3)–N(3)=2.890(3);

Symmetrioperationen zur Erzeugung symmetrieäquivalenter Atome: #1=–x, –y+2, –z; #2=x, y–1, z;

#3=x, y+1, z; H-Atome nur zum Teil eingezeichnet; alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

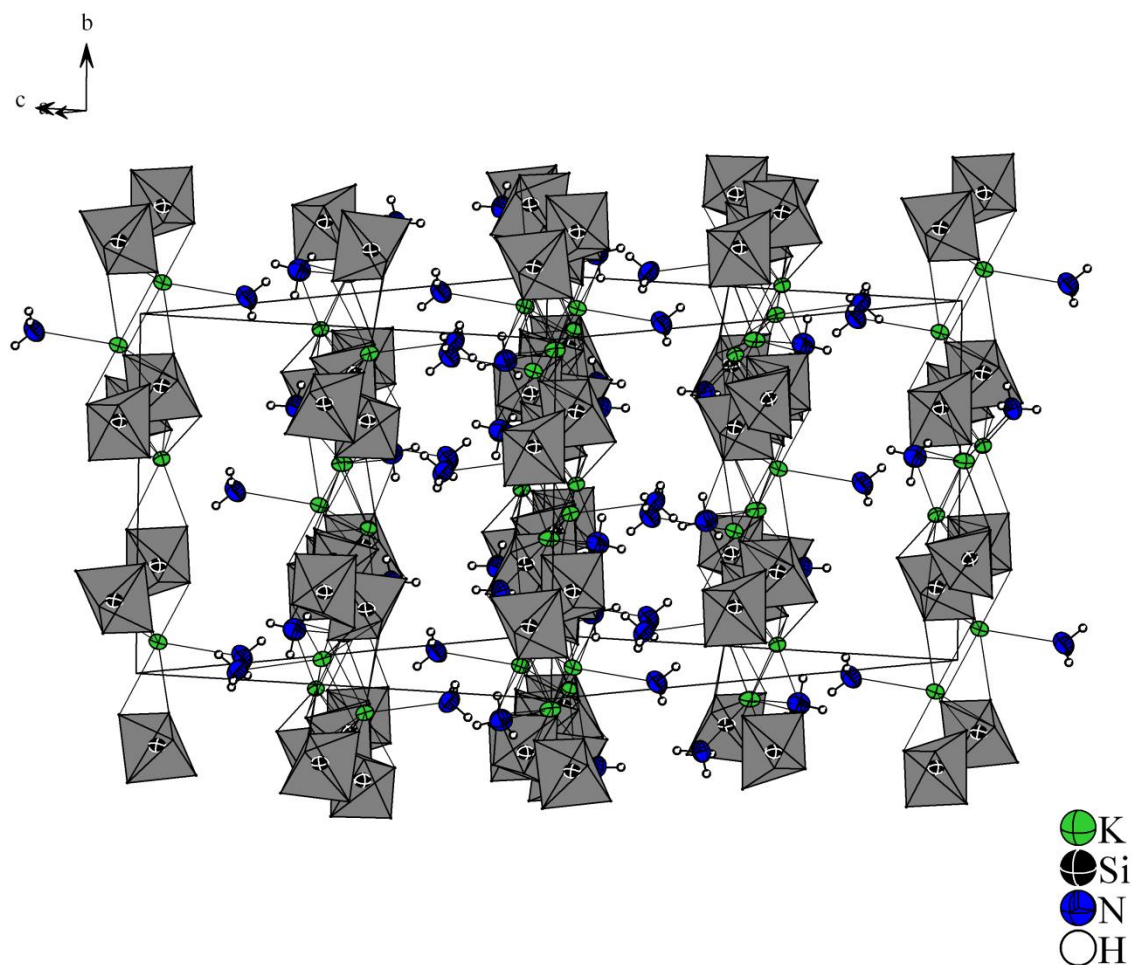


Abbildung 24. Stränge resultierend aus K–O- und K–N-Wechselwirkungen; Polyederdarstellung der Anionen (Si–O-Bindungen genutzt, keine C- und H-Atome); Ammoniakmoleküle mit Wasserstoffatomen gezeigt; N-Atome als Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Kristallammoniakmoleküle bilden in ihrer Funktion als H-Brückendonoren Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoffatomen der Anionen aus, wie in Abbildung 25 zu sehen ist. Einen Überblick über die Abstände und Winkel zeigt Tabelle 9. Diese verdeutlicht, dass es sich hierbei nach der Stärkecharakterisierung von Jeffrey^[67] um mäßig starke H-Brückenbindungen handelt. Diese haben zur Folge, dass die ausgebildeten Stränge zwischen den Kationen und O- und N-Atomen weiter verknüpft werden und schließlich ein dreidimensionales Netzwerk entsteht.

Tabelle 9. Wasserstoffbrückenbindungen in K[Si(OCH₃)₅] · NH₃; Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #4=−x, y, −z+0.5, #5=x, −y, z+0.5.

D–H···A	d(D–H) in [Å]	d(H···A) in [Å]	∠D–H···A in [°]	d(D···A) in [Å]
N(1)–H(1D)···O(13)#4	0.849	2.386	160.3	3.197
N(2)–H(2D)···O(1)#4	0.850	2.477	162.0	3.296
N(2)–H(2E)···O(11)#5	0.911	2.303	167.4	3.198
N(3)–H(3E)···O(11)#5	0.848	2.412	169.6	3.249

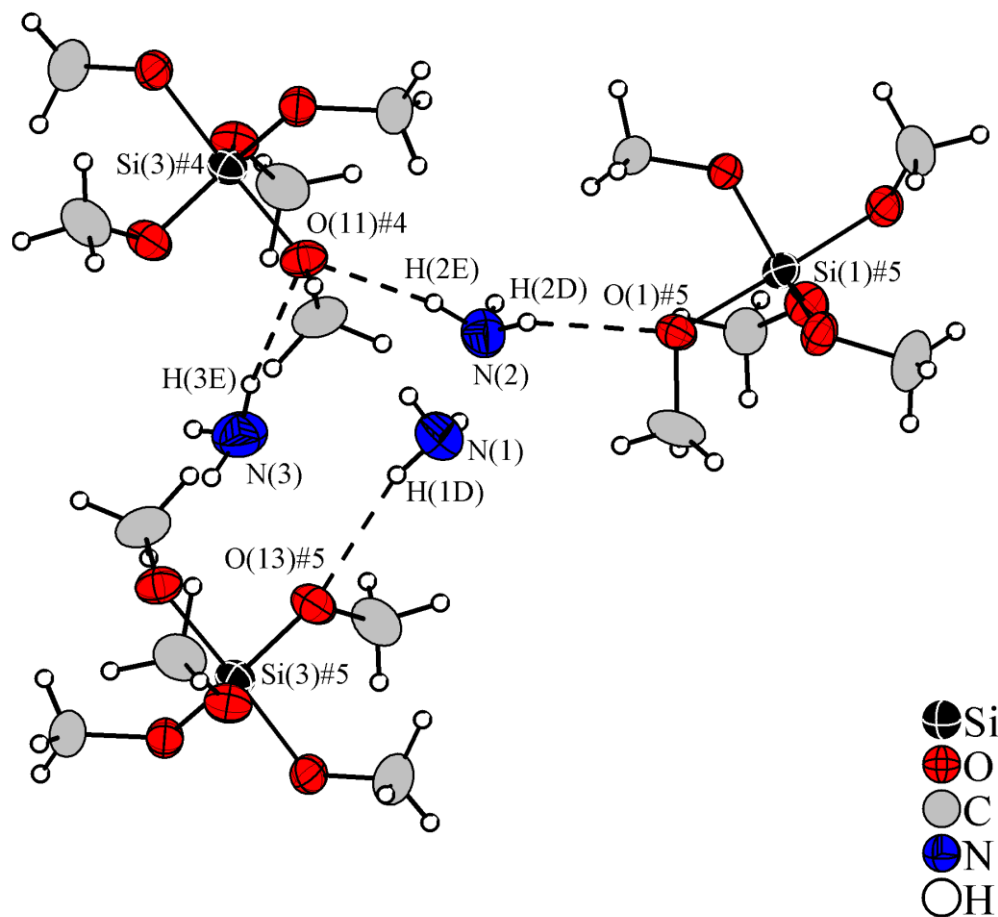


Abbildung 25. Wasserstoffbrückenbindungen in K[Si(OCH₃)₅] · NH₃; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #4=−x, y, −z+0.5, #5=x, −y, z+0.5.

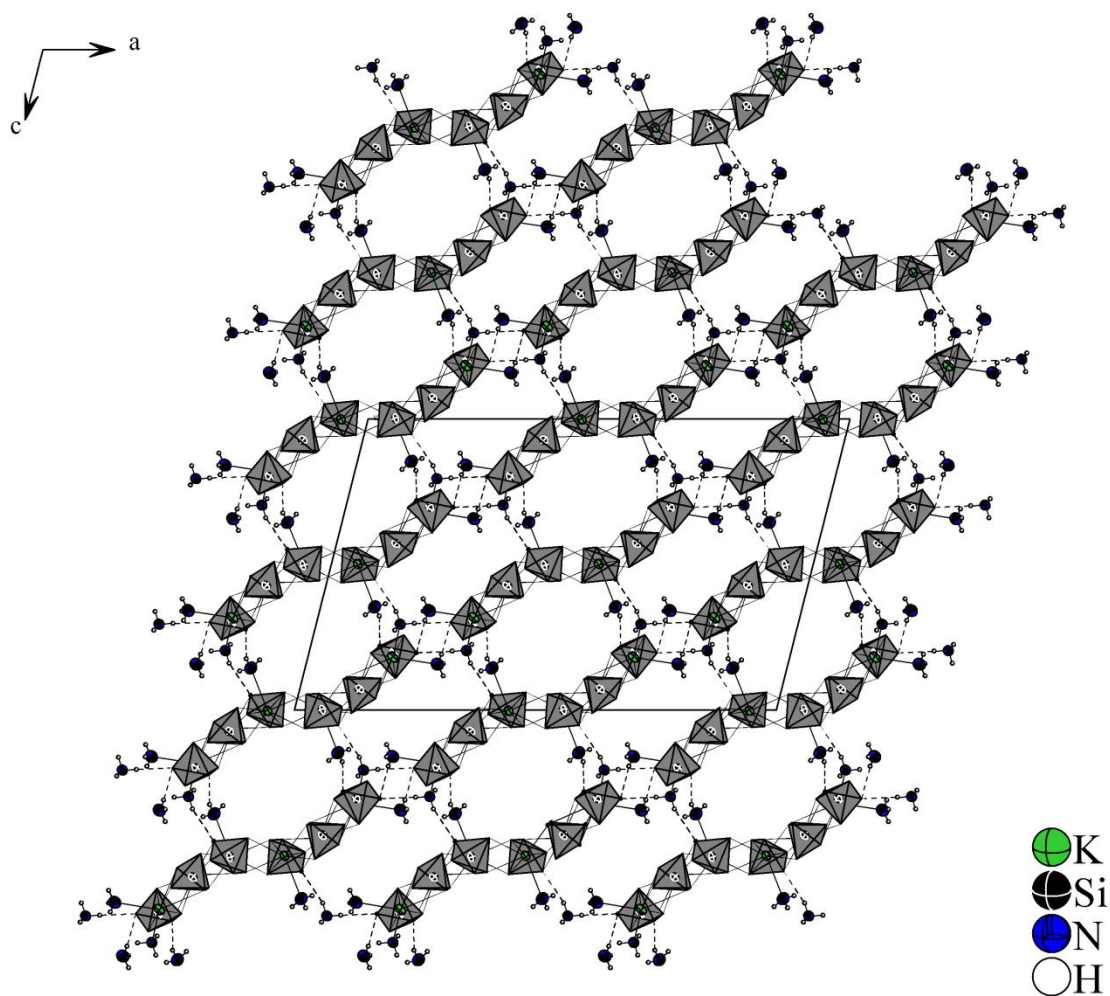


Abbildung 26. Strukturausschnitt des dreidimensionalen Netzwerks; Projektion in ac -Ebene; Polyederdarstellung der Anionen ohne C- und H-Atome; Ammoniakmoleküle mit Wasserstoffatomen dargestellt; K-, Si- und N-Atome als Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Neben der schwachen Bande der N–H-Deformationsschwingung des Ammoniakmoleküls konnte im IR-Spektrum (Abbildung 27) eine Verschiebung der asymmetrischen Si–O-Streckschwingung in der Titelverbindung gegenüber der entsprechenden Bande im TMOS um etwa 50 cm^{-1} beobachtet werden. Die Schwingungsbände in $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$ befindet sich bei 762 cm^{-1} . Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen bestätigt den allgemeinen Trend zur Bindungsverlängerung in den pentakoordinierten Silanatanionen gegenüber der Bindungssituation im tetraedrisch aufgebauten Tetramethylorthosilikat. In Abbildung 28 ist das Raman-Spektrum von $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$ gezeigt. Auch hier findet man zur IR-Spektroskopie analoge Verhältnisse. Die symmetrische Streckschwingung im erhaltenen Produkt ist gegenüber der im Edukt um knapp 40 cm^{-1} in den niedrigeren energetischen Bereich verschoben. Außerdem konnten im Raman-Spektrum die Schwingungen um 400 cm^{-1} den Si–O-Deformationen zugeordnet werden.

Eine vollständige Zuordnung entsprechender Banden für die Edukt- und Produktverbindung sind sowohl für die IR- als auch die Raman-Spektroskopie den Tabellen 10 und 11 zu entnehmen.

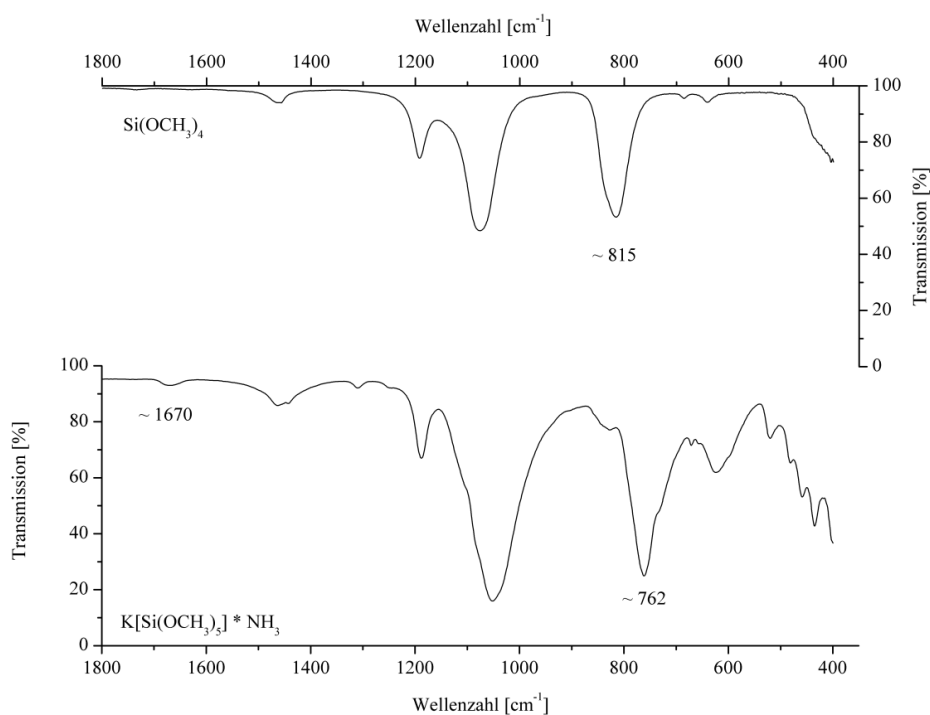


Abbildung 27. IR-Spektrum von K[Si(OCH₃)₅] · NH₃.

Tabelle 10. Daten zur IR-Spektroskopie; Wellenzahlen in [cm⁻¹] angegeben.

K[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃	Si(OCH ₃) ₄		Zuordnung
	(exp.)	[64]	
2939 (m)			
2833 (w)	2975–2845	2980–2848	C–H-Streckschwingungen
2813 (m)			
2807 (w)			
1670 (w)			N–H-Deformationsschwingung
1463 (m)			
1443 (m)			
1309 (w)	1457–1192	1463–1194	C–H-Deformationsschwingungen
1251 (vw)			
1188 (m)			
1052 (s)	1076	1082–1072	asym. C–O-Streckschwingung
827 (w)			C–H-Deformationsschwingung
762 (s)	815	827	asym. Si–O-Streckschwingung
671 (w)	686		sym. Si–O-Streckschwingung
657(sh)	641	648	
625–481			keine Zuordnung getroffen

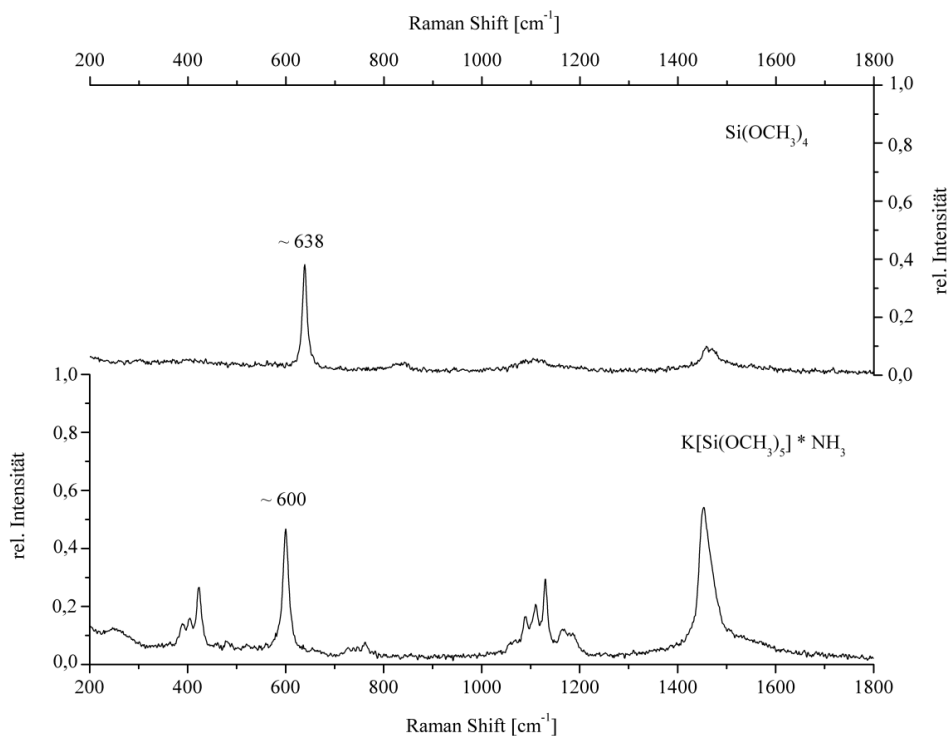


Abbildung 28. Raman-Spektrum von $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$.

Tabelle 11. Daten zur Raman-Spektroskopie; Wellenzahlen in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben.

$\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$		Zuordnung
	(exp.)	[64]	
2940 (s)			
2921 (sh)			
2881 (sh)	2980–2846	2979–2849	C–H-Streckschwingungen
2833 (s)			
2811 (s)			
1453 (s)			
1185 (w)	1470–1157	1478–1161	C–H-Deformationsschwingungen
1169 (w)			
1130 (m)			
1111 (m)	1113	1094	asym. C–O-Streckschwingung
1088 (m)	1089		
762 (vw)			
740 (vw)	842, 819	846, 820	asym. Si–O-Streckschwingungen
725 (vw)			
600 (s)	638	642	sym. Si–O-Streckschwingung
423 (m), 404 (m)		440–406	Si–O-Deformationsschwingungen

3.2.2.3 *Rb[Si(OCH₃)₅] · NH₃ und Cs[Si(OCH₃)₅] · NH₃*

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Die isostrukturellen Verbindungen wurden durch Einwaage unterschiedlicher Edukte erhalten. Nach Herstellung von RbNH₂ und CsNH₂ aus den Hydriden (Einwaagen: 120 mg (1.4 mmol) RbH bzw. 150 mg (1.1 mmol) CsH) wurden hierzu die restlichen Eduktverbindungen im Argongegenstrom gegeben und ca. 20 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Zum Rubidiumamid wurden 70 mg (7.2 mmol) α -Cyclodextrin und 0.25 mL (1.8 mmol) Tetramethylorthosilikat gegeben, CsH wurde mit 60 mg (0.2 mmol) 2.2.2-crypt und 0.5 mL (3.3 mmol) TMOS versetzt. Nach zweiwöchiger Lagerung bei –38 °C und weiteren sechs bzw. zwölf Wochen bei –78 °C konnten geeignet erscheinende farblose Kristalle aus der Reaktionslösung isoliert und am IPDS vermessen werden.

In beiden Fällen erfolgte die Strukturlösung mit SHELXS in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. In den nachfolgenden Verfeinerungszyklen mit SHELXL ergaben sich zunächst die Lagen zweier Alkalimetall- und Siliciumatome. Anschließend konnten aus den Maxima der Differenzfourierkarten die Positionen der zehn Sauerstoff- und Kohlenstoffatome sowie zweier Stickstoffatome zugeordnet werden. Nach anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome wurde in beiden Fällen eine empirische Absorptionskorrektur mit DELrefABS durchgeführt. Abschließend konnten alle H-Atome für die CH₃-Einheiten und NH₃-Moleküle aus der Differenzfouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert werden. Sowohl C–H-Abstände als auch N–H-Bindungslängen wiesen keine Auffälligkeiten auf. ADDSYM bzw. CALC-HBOND zeigten keine übersehenen Symmetrieelemente bzw. das Vorliegen von H-Brückenbindungen in beiden Ammoniakaten an.

Tabelle 12 zeigt die kristallographischen Daten der isostrukturellen Verbindungen nebeneinander.

Tabelle 12. Kristalldaten von M[Si(OCH₃)₅] · NH₃ (M=Rb, Cs).

Summenformel	RbSiC ₅ O ₅ NH ₁₈	CsSiC ₅ O ₅ NH ₁₈
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	285.8	333.2
Kristallgröße [mm]	0.2×0.2×0.2	0.1×0.2×0.2
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	16.866(3)	17.322(4)
<i>b</i> [Å]	11.387(3)	11.580(2)
<i>c</i> [Å]	13.062(4)	13.358(2)
β [°]	105.32(3)	107.15(3)
Volumen [Å ³]	2419.4(8)	2560.3(9)
<i>Z</i>	8	8
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	13.921	9.865
Dichte [g/cm ³]	2.902	3.573
Temperatur [K]	123(2)	123(2)
<i>F</i> (000)	1971	2457
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert	
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Detektorabstand [mm]	70	70
φ -Bereich [°]	0–310.5	0–360
φ -Inkrement [°]	0.9	0.9
Belichtungszeit [min]	4	6
θ -Bereich [°]	2.18–25.47	2.15–25.45
Gesamtzahl der Reflexe	27655	33882
Zahl der unabhängigen Reflexe	4468	4702
<i>R</i> _{int}	0.0816	0.0373
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.7	99.5
Parameter/Restraints	379/0	379/0
GooF	0.863	0.903
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0306, 0.0530	0.0183, 0.0315
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0545, 0.0573	0.0289, 0.0328
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.400/–0.493	0.392/–0.423

Strukturbeschreibung

Beide Verbindungen bestehen aus [Si(OCH₃)₅][−]-Anionen, den Alkalimetallkationen Rubidium oder Cäsium, sowie Ammoniakmolekülen. Die Elementarzelle enthält die vierfache asymmetrische Einheit.

Abbildung 29 zeigt exemplarisch die beiden kristallographisch verschiedenen Silanationen der Rb-Verbindung. Tabelle 13 verdeutlicht, dass alle charakteristischen Abstände innerhalb der Anionen in der Cs-Verbindung nahezu identisch sind. Die τ -Werte betragen 0.96 für Si(1) und 0.91 Si(2). Somit weisen die Anionen eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre auf. Analoge Werte für die Winkel-Struktur-Parameter findet man im Cs-Derivat. $\tau(1)$ beträgt 0.92 und $\tau(2)$ 0.95.

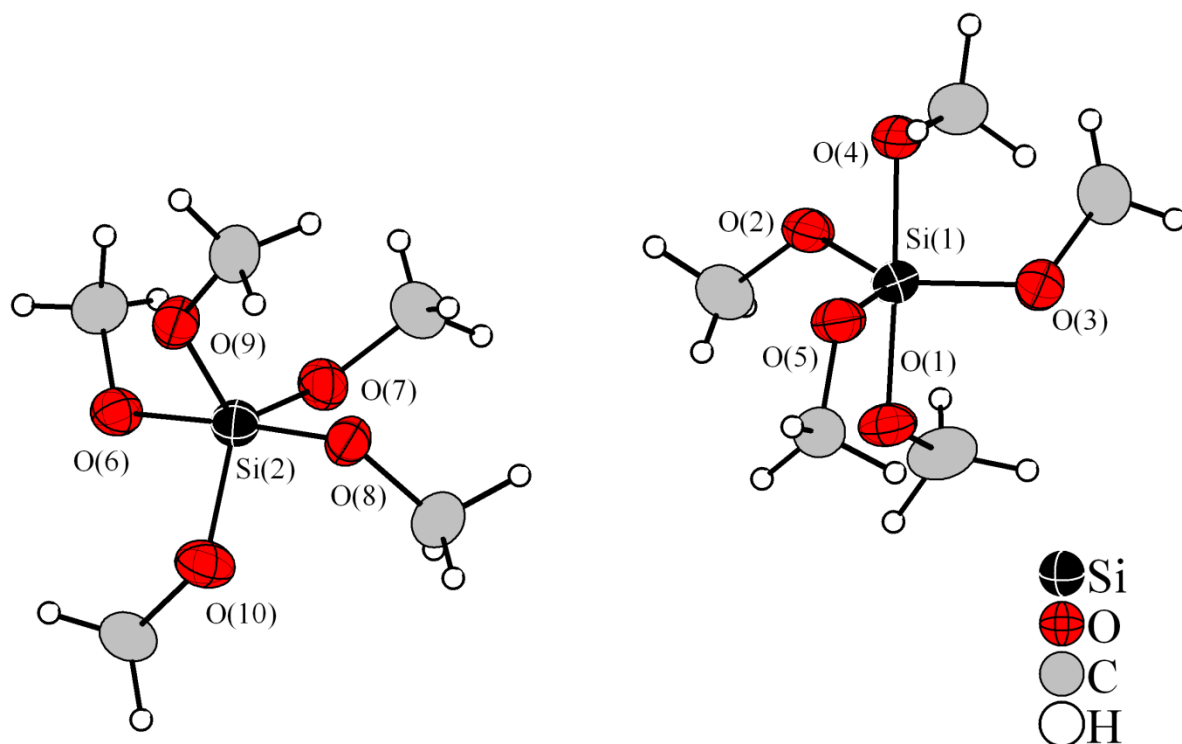


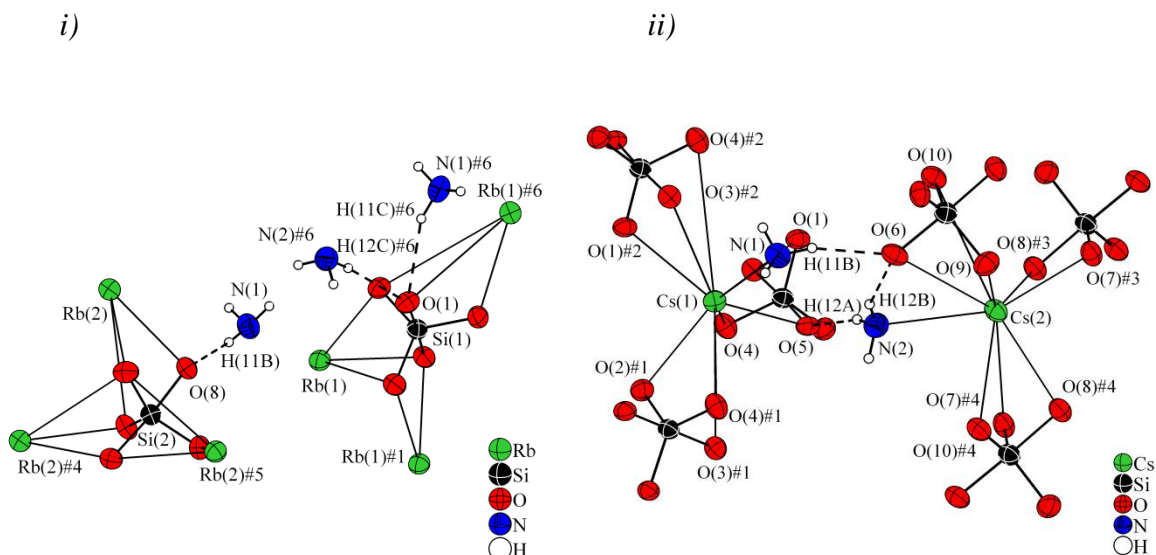
Abbildung 29. Silanationen in Rb[Si(OCH₃)₅] · NH₃; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 13. Vergleich der Bindungswinkel und -abstände in den Anionen.

Rb[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃				Cs[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃			
Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]	Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]
Si(1)–O(1)	1.755(2)	O(1)–Si(1)–O(4)	177.9(12)	Si(1)–O(1)	1.689(17)	O(1)–Si(1)–O(2)	119.6(10)
Si(1)–O(2)	1.687(3)	O(2)–Si(1)–O(3)	120.2(14)	Si(1)–O(2)	1.691(19)	O(1)–Si(1)–O(4)	120.7(10)
Si(1)–O(3)	1.700(3)	O(2)–Si(1)–O(5)	119.6(13)	Si(1)–O(3)	1.751(19)	O(2)–Si(1)–O(4)	119.7(10)
Si(1)–O(4)	1.777(2)	O(3)–Si(1)–O(5)	120.0(14)	Si(1)–O(4)	1.699(18)	O(3)–Si(1)–O(5)	175.7(10)
Si(1)–O(5)	1.680(3)			Si(1)–O(5)	1.761(18)		
Si(2)–O(6)	1.742(3)	O(6)–Si(2)–O(8)	175.5(14)	Si(2)–O(6)	1.759(18)	O(6)–Si(2)–O(8)	178.2(10)
Si(2)–O(7)	1.687(3)	O(7)–Si(2)–O(9)	120.3(13)	Si(2)–O(7)	1.687(19)	O(7)–Si(2)–O(9)	119.6(10)
Si(2)–O(8)	1.756(3)	O(7)–Si(2)–O(10)	118.9(13)	Si(2)–O(8)	1.779(18)	O(7)–Si(2)–O(10)	119.2(10)
Si(2)–O(9)	1.686(2)	O(9)–Si(2)–O(10)	120.8(14)	Si(2)–O(9)	1.698(2)	O(9)–Si(2)–O(10)	121.1(10)
Si(2)–O(10)	1.686(3)			Si(2)–O(10)	1.685(19)		

Jeweils drei symmetrieäquivalente Rb-Atome koordinieren η^2 - bzw. η^3 -artig an die Sauerstoffatome beider Anionen. Die Ausnahme bilden die Sauerstoffatome O(1) und O(8), die jeweils nur von einem Kation koordiniert werden. Die Ursache liegt darin, dass beide O-Atome als Akzeptoren von mindestens einer N–H···O-Wasserstoffbrückenbindung fungieren. Analoge Verhältnisse liegen im Cs[Si(OCH₃)₅] · NH₃ vor. Die Alkalimetalle wechselwirken mit einer Vielzahl an O- und N-Atomen, so dass die Koordinationszahlen neun und zehn resultieren. Hieraus ergeben sich die zweidimensional parallel zueinander verlaufenden Schichten $\frac{2}{\infty}$ {Rb/Cs(NH₃)[Si(OCH₃)₅]}. Die Rb–O-Abstände betragen 2.847 Å bis 4.209 Å, die Rb–N-Abstände 2.966 Å und 3.024 Å. Die Abstände der Cs–O- bzw. Cs–N-Atome sind der Bildunterschrift von Abbildung 30i zu entnehmen. Aufgrund des größeren Ionenradius von Cäsium^[1] sind auch die einzelnen Abstände etwas größer als im Rb-Ammoniakat.

Die bereits erwähnten Schichten werden durch Wasserstoffbrückenbindungen weiter vernetzt. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle dienen als Donoren. Tabelle 14 zeigt einen Überblick über die vorhandenen H-Brückenbindungen. Die Proton···Akzeptor-Abstände sind gegenüber den van-der-Waals-Radien^[40] von Sauerstoff und Wasserstoff zwischen 3% und 14% verkürzt. Die Stärke dieser intermolekularen Wechselwirkungen ist der in K[Si(OCH₃)₅] · NH₃ nahezu analog.



Abbildungen 30. Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den O-Atomen der Anionen sowie H-Brückenbindungen zwischen Ammoniakmolekülen und Sauerstoffatomen dargestellt; Anionen ohne C- und H-Atome gezeigt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet;

i) Rb[Si(OCH₃)₅] · NH₃:

Symmetrioperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1=−x, −y+1, −z+1,

#4=−x+1, −y+1, −z+2, #5=−x+1, y−0.5, −z+1.5, #6=x, −y+1.5, z−0.5.

ii) Cs[Si(OCH₃)₅] · NH₃:

Abstände in [Å]: Cs(1)–O(1)=3.875(4), Cs(1)–O(1)#2=3.113(2), Cs(1)–O(2)#1=3.028(18),

Cs(1)–O(3)#1=3.875(4), Cs(1)–O(3)#2=3.206(19), Cs(1)–O(4)=3.055(18),

Cs(1)–O(4)#1=3.836(10), Cs(1)–O(4)#2=4.246(19), Cs(1)–O(5)=3.147(19), Cs(1)–N(1)=3.232(3),

Cs(2)–O(6)=3.867(10), Cs(2)–O(7)#3=3.042(17), Cs(2)–O(7)#4=3.571(3),

Cs(2)–O(8)#3=3.110(18), Cs(2)–O(8)#4=3.085(2), Cs(2)–O(9)=3.070(18), Cs(2)–O(10)=4.095(1),

Cs(2)–O(10)#4=3.232(19), Cs(2)–N(2)=3.151(3);

Symmetrioperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1=−x, y+0.5, −z+0.5, #2=−x, −y, −z,

#3=−x+1, y−0.5, −z+0.5, #4=x, −y+0.5, z+0.5.

Tabelle 14. Wasserstoffbrückenbindungen; Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #2=x, -y+1.5, z+0.5.

Rb[Si(OCH₃)₅] · NH₃				
D–H···A	d(D–H) in [Å]	d(H···A) in [Å]	∠D–H···A in [°]	d(D···A) in [Å]
N(1)–H(11B)···O(8)	0.829	2.343	158.0	3.127
N(1)–H(11C)···O(1)#2	0.946	2.403	155.8	3.289
N(2)–H(12C)···O(1)#2	0.954	2.262	165.9	3.196
Cs[Si(OCH₃)₅] · NH₃				
D–H···A	d(D–H) in [Å]	d(H···A) in [Å]	∠D–H···A in [°]	d(D···A) in [Å]
N(1)–H(11B)···O(6)	0.931	2.263	163.3	3.165
N(2)–H(12A)···O(5)	0.851	2.263	165.6	3.095
N(2)–H(12B)···O(6)	0.895	2.547	152.6	3.367

Berücksichtigt man nun alle Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den einfach negativ geladenen Silanationen und die Wasserstoffbrückenbindung in der jeweiligen Verbindung, so kann man eine Verknüpfung der Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk erkennen. Beide Strukturmerkmale sind exemplarisch für die Cs-Verbindung in den nachfolgenden Abbildungen 31 und 32 gezeigt.

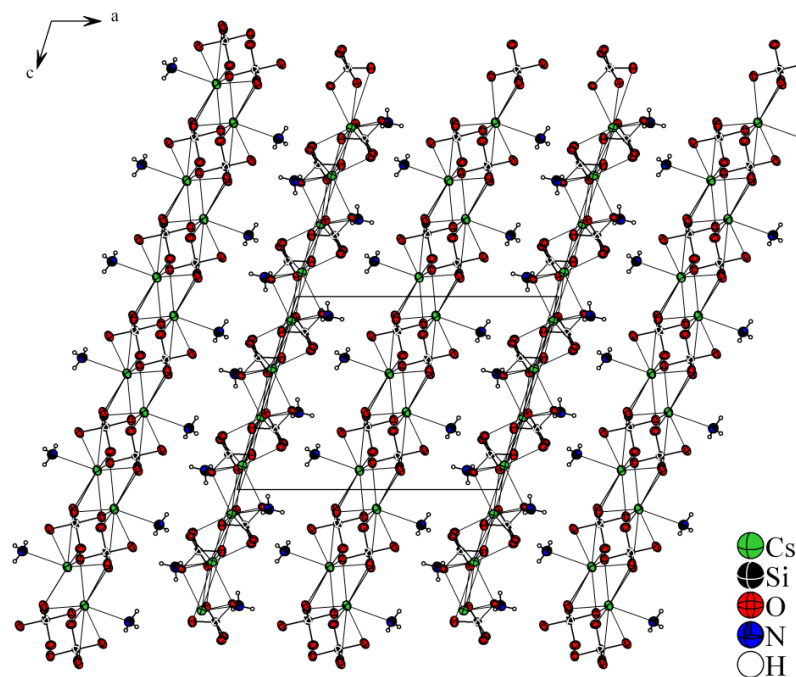


Abbildung 31. Alternierende Anordnung der aus den Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen resultierenden Schichten; Projektion in *ac*-Ebene; Anionen ohne C- und H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

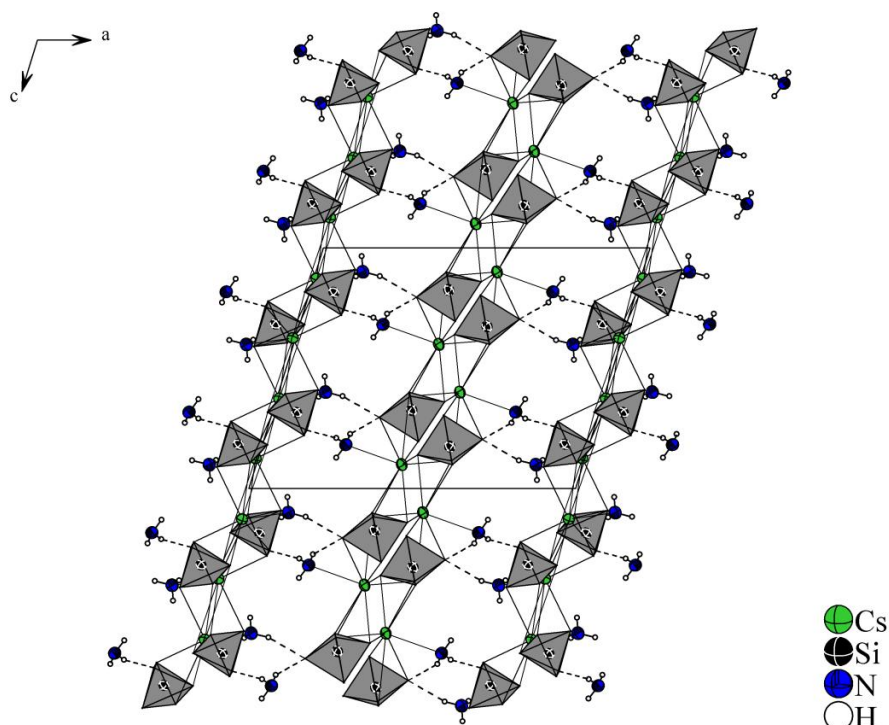


Abbildung 32. Dreidimensionales Netzwerk unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen; Projektion in *ac*-Ebene; Anionen als Polyeder ohne C- und H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Es konnten lediglich IR-Spektren von $\text{Rb}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$ bzw. $\text{Cs}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$ aufgenommen werden. Die Proben für die Raman-Untersuchungen gingen während der Messung kaputt. An der Stelle, an welcher der Laserstrahl auf das Schmelzpunktröhrchen traf, verfärbte es sich sofort schwarz.

In den IR-Spektren von Abbildung 33 und 34 ist neben einer schwachen N–H-Deformationsbande wieder eine um ca. 46 cm^{-1} bzw. 49 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschobene Si–O-Bande zu sehen, welche der asymmetrischen Streckschwingung der Si–O₅-Einheiten zuzuordnen ist. Die Energiedifferenz zwischen den jeweiligen Si–O-Streckschwingungen im Edukt und Produkt entspricht nahezu der in $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$.

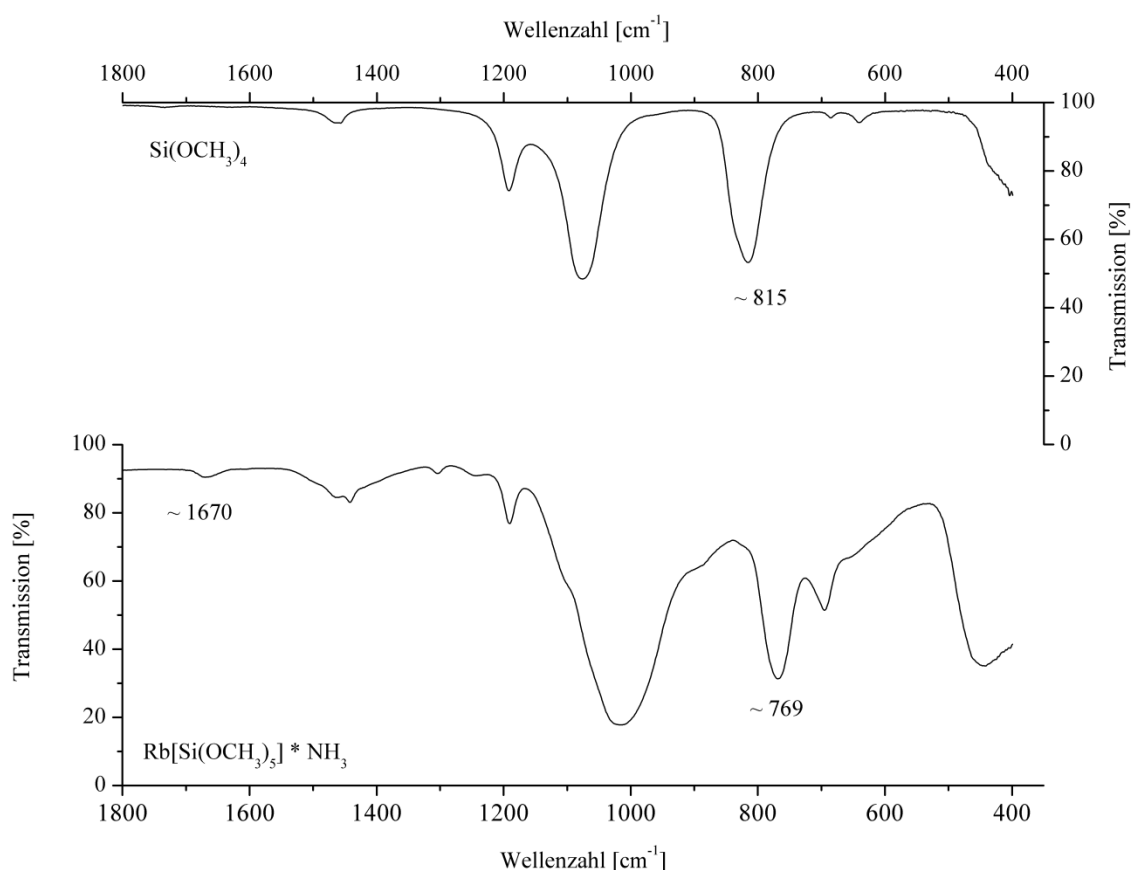


Abbildung 33. IR-Spektrum von $\text{Rb}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$.

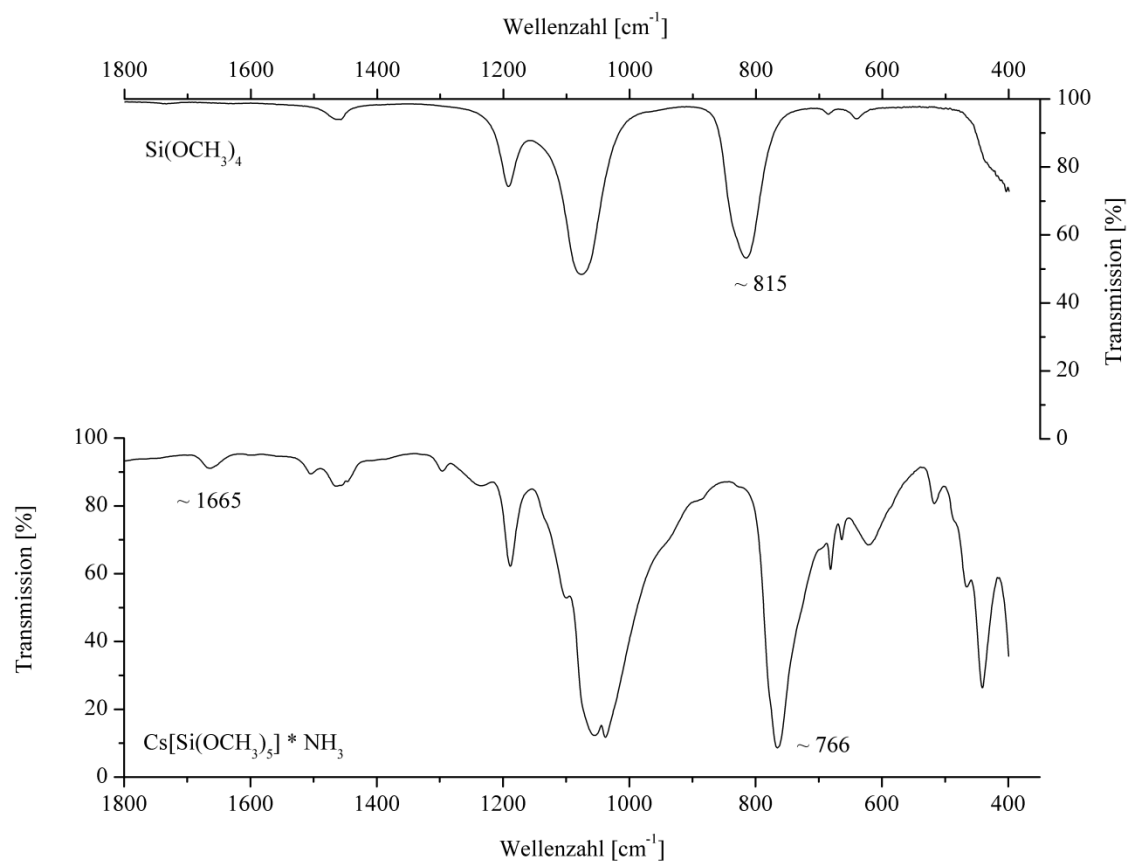


Abbildung 34. IR-Spektrum von $\text{Cs}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$.

3.2.2.4 $\text{Na}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Für die Erstcharakterisierung dieser Verbindung wurden in einem Schlenkrohr 31.5 mg (1.3 mmol) Natrium, 78 mg (0.3 mmol) 18-Krone-6 und 0.5 mL (1.9 mmol) Tetraethoxysilan vorgelegt, 20 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert und bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach fünf Wochen war die Lösung entfärbt und sehr viele gelblich schimmernde Kristalle mit unterschiedlichem Habitus im Reaktionsgefäß gewachsen. Einer davon wurde am IPDS vermessen.

Die Indizierung der gesammelten Reflexe ergab eine monokline Elementarzelle. Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung von SHELXS in der Raumgruppe $P2_1/c$. Nachdem alle Na-, Si-, O-, C- und N-Atome (Wyckoff-Lage 4e) gefunden und anisotrop mit SHELXL verfeinert wurden, konnte eine Absorptionskorrektur des Datensatzes mit X-RED/X-SHAPE durchgeführt werden. Abschließend wurden alle H-Atome für die Ethylgruppen und Ammoniakmoleküle aus der Differenzfouriersynthese entnommen und in sinnvollen Abständen isotrop verfeinert. Die vorhandene Raumgruppe wurde mit ADDSYM bestätigt. CALC-HBOND wies auf mehrere Wasserstoffbrückenbindungen hin, bei denen die Ammoniakmoleküle als H-Brückendonoren fungieren.

Viele weitere Kristalle mit der gleichen Zellmetrik konnten aus analogen Ansätzen mit und ohne Zusatz von 15-Krone-5 erhalten werden. Folglich existiert eine hohe Reproduzierbarkeit dieser Verbindung.

Tabelle 15. Einkristalldaten von Na[Si(OCH₂CH₃)₅] · NH₃.

Summenformel	NaSiC ₁₀ O ₅ NH ₂₈
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	293.4
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	gelblich
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	15.207(3)
<i>b</i> [Å]	12.135(2)
<i>c</i> [Å]	18.266(4)
<i>β</i> [°]	96.66(3)
Volumen [Å ³]	3348.1(12)
<i>Z</i>	8
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.044
Dichte [g/cm ³]	0.288
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	314
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
<i>φ</i> -Bereich [°]	0–360
<i>φ</i> -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	8
<i>θ</i> -Bereich [°]	2.02–25.49
Gesamtzahl der Reflexe	44592
Zahl der unabhängigen Reflexe	6198
<i>R</i> _{int}	0.0821
Vollständigkeit gegenüber <i>θ</i> [%]	99.4
Parameter/Restraints	549/0
GooF	0.925
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0429, 0.0826
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0817, 0.0910
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.333/–0.229

Strukturbeschreibung

Zwei Formeleinheiten der Verbindung bilden die asymmetrische Einheit, die insgesamt viermal in der Elementarzelle enthalten ist.

Die anionische Komponente besteht wieder aus zwei symmetrieunabhängigen, fünffachkoordinierten Siliciumatomen. Erstmals treten hier Ethoxygruppen als Substituenten auf. Die Si–O-Abstände sind in Abbildung 35 integriert und sind aufgrund der höheren Anzahl an Koordinationspartnern für Silicium etwas länger als im Vergleich zu entsprechenden Atomabständen im TEOS (g)^[51]. Mit den Si–O-Abständen aus den bereits beschriebenen Verbindungen mit [Si(OCH₃)₅][–]-Anionen stehen sie im Einklang. Die C–O- und C–C-Abstände zeigen keine großen Abweichungen von denen, die in der Literatur für Tetraethoxysilan in der Gasphase^[51] publiziert sind, oder wie sie in Silanatanionen mit Methylgruppen als Alkylrest existieren. Die berechneten τ -Werte betragen 0.92 und 0.91 für Si(1) und Si(2). Diese weisen erneut auf nahezu ideale D_{3h} -Symmetrie innerhalb der Anionen hin.

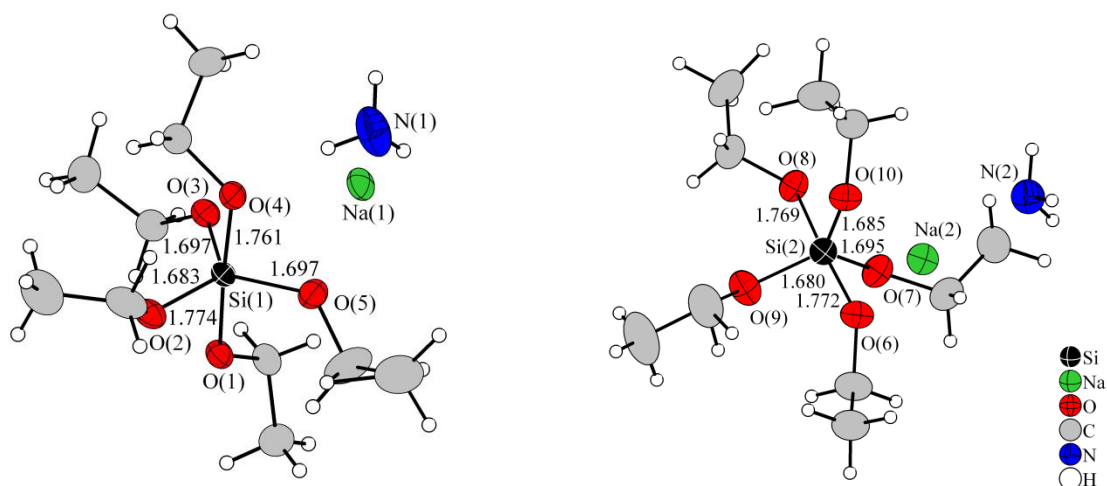


Abbildung 35. Darstellung der kristallographisch verschiedenen Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit; Abstände in [Å] angegeben; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Jeweils zwei kristallographisch äquivalente Natriumkationen koordinieren η^2 -artig an jeweils vier Sauerstoffatome beider Silanationen. Das fünfte O-Atom dient ausschließlich als Akzeptor einer Wasserstoffbrückenbindung, die ausgehend vom N-Donoratom der Ammoniakmoleküle gebildet wird. Entsprechende Abstände und Winkel sind in der Abbildung 36*i* sowie in der dazugehörigen Bildunterschrift angeführt. Die Koordinationssphäre der Kationen wird von O- und N-Atomen gebildet. Beide kristallographisch

verschiedenen Kationen besitzen die für Natrium typische Koordinationszahl fünf, dennoch unterscheiden sie sich von der in ab-initio-Rechnungen beschriebenen Geometrie für penta-koordinierte Na-Atome mit NH₃^[68] oder H₂O-Liganden^[69]. Die Abstände zwischen den Kationen und den Heteroatomen liegen alle in ähnlichen Bereichen um ca. 2.5 Å, die genauen Distanzen sind der Abbildung 36i zu entnehmen.

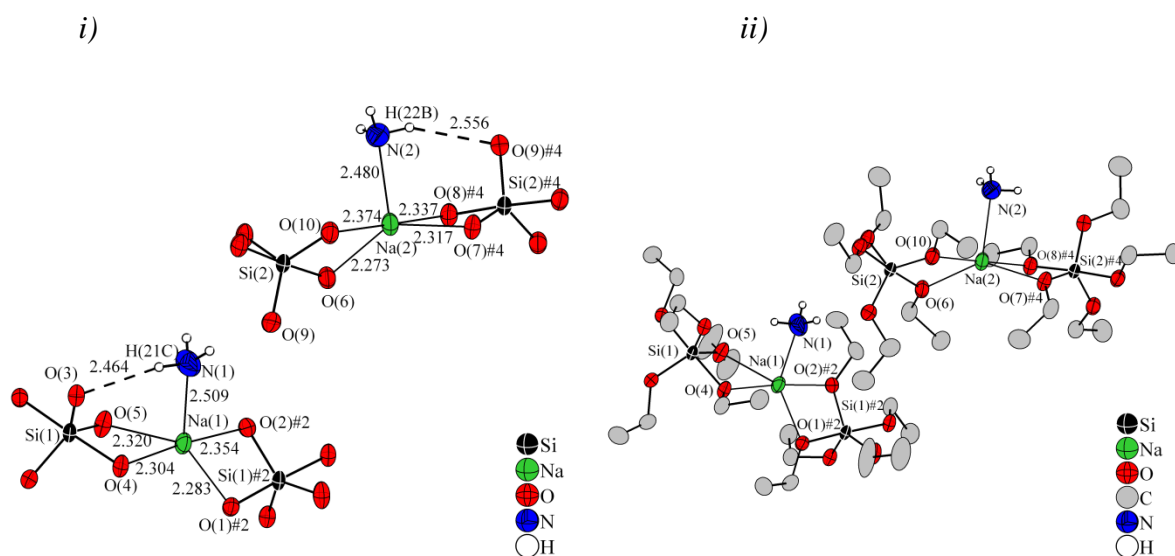


Abbildung 36. Darstellung der Wechselwirkungen beider Kationen mit Heteroatomen:

- i) Koordinationssphäre der Na-Atome inklusive der Wasserstoffbrückenbindungen gezeigt; Anionen ohne C- und H-Atome, N-Atome mit H-Atome gezeichnet; Abstände in [Å] angegeben; $\angle \text{N(1)}-\text{H(21C)}\cdots\text{O(3)}=165.0^\circ$, $\angle \text{N(2)}-\text{H(22B)}\cdots\text{O(9)\#4}=155.4^\circ$;
- ii) Koordinationssphäre der Na-Atome ohne H-Brückenbindungen gezeigt; Silanatanionen ohne H-Atome, Ammoniakmoleküle mit H-Atome dargestellt;

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 = -x+1, y-0.5, -z+0.5,

#4 = -x, y-0.5, -z+0.5; alle Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Berücksichtigt man nun alle beschriebenen Wechselwirkungen, so bildet sich trotz vorhandener H-Brückenbindungen weder ein Netzwerk noch eine Schichtstruktur wie unter 3.2.2.2 oder 3.2.2.3 beschrieben, sondern $\infty \{ \text{Na}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5](\text{NH}_3) \}$ -Stränge entlang der monoklinen Achse. Ein Strukturausschnitt aus der Elementarzelle wird in Abbildung 37 gezeigt.

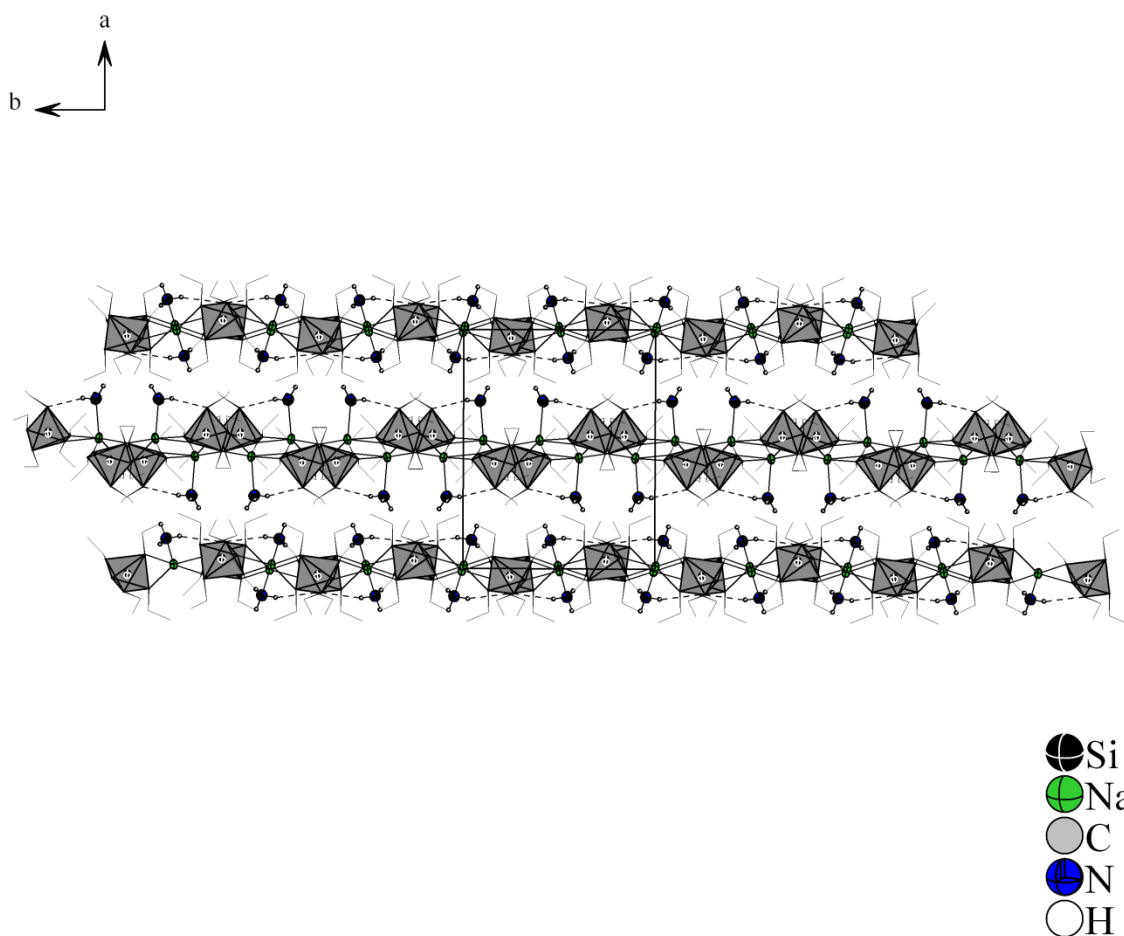


Abbildung 37. Eindimensionale Stränge parallel zur *b*-Achse in $\text{Na}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$; Na-, Si- und N-Atome als Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Silanationen als Polyeder gezeichnet; für Ethoxygruppen Kugel-Stab-Modell genutzt; C-Atome ohne, N-Atome mit H-Atomen gezeigt.

3.2.2.5 Cs[Si(OCH₂CH₃)₅]

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Kristalle der solvatreien Verbindung konnten bei der Umsetzung von Cs mit Dibenzo-18-Krone-6 und Tetraethylorthosilikat in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Hierfür wurden in einem ausgeheizten Schlenkgefäß 125 mg (0.9 mmol) Alkalimetall und 50 mg (0.14 mmol) Chelatligand in der Glove-Box vorgelegt und anschließend an Luft im Argongegenstrom mit 0.5 mL (1.9 mmol) TEOS versetzt und 20 mL NH₃ einkondensiert. Nach sechs Wochen Lagerung bei –38 °C waren sehr viele Kristalle am Boden vorhanden, von denen einer röntgenographisch charakterisiert wurde.

Die Zellbestimmung der erfassten Reflexe lieferte die monokline *C*-zentrierte Zelle in der Raumgruppe *C2/c* bzw. die analoge innenzentrierte Aufstellung in der Raumgruppe *I2/a*. Aufgrund des großen β -Winkels von 133.78° in der *C*-zentrierten Zelle wurde die innenzentrierte Zellaufstellung gewählt. Die Lösung der Struktur erfolgte mittels direkter Methoden und die Verfeinerung mit SHELXL führte zu niedrigen *R*₁- und *wR*₂-Werten. Nach anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome wurde mit PLATON eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die restliche Elektronendichte aus der Differenzfouriersynthese konnte den H-Atomen der Alkylgruppen in den üblichen Abständen zugeordnet werden. Abschließend zeigte ADDSYM keine übersehenen Symmetrieelemente an. Alle Atome befinden sich auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 8*f*.

Die Kenndaten zur Einkristallstrukturanalyse von Cs[Si(OCH₂CH₃)₅] sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16. Einkristalldaten zur röntgenographischen Charakterisierung.

Summenformel	CsSiO ₅ C ₁₀ H ₂₅
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	386.3
Kristallgröße [mm]	0.1×0.2×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2/a (Nr. 15)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	25.601(5)
<i>b</i> [Å]	9.506(19)
<i>c</i> [Å]	26.444(5)
β [°]	90.57(3)
Volumen [Å ³]	6435.0(2)
<i>Z</i>	16
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	2.383
Dichte [g/cm ³]	1.595
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	3104
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–360
φ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	6
θ -Bereich [°]	2.20–25.48
Gesamtzahl der Reflexe	42471
Zahl der unabhängigen Reflexe	5940
<i>R</i> _{int}	0.0569
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.4
Parameter/Restraints	507/0
GooF	0.914
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0191, 0.0376
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0270, 0.0385
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.738/–0.561

Strukturbeschreibung

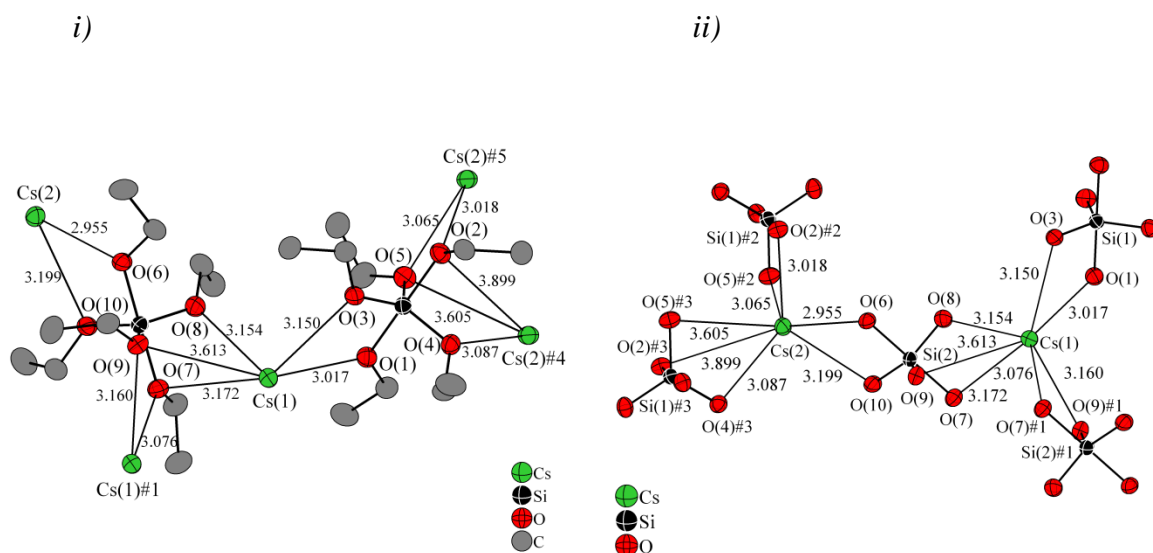
Die asymmetrische Einheit setzt sich aus zwei kristallographisch verschiedenen Cs- und Si- Atomen zusammen. Des Weiteren sind zehn Ethoxygruppen enthalten.

Bei der anionischen Komponente handelt es sich wieder um ein Silanatanion mit Ethylgruppen als Liganden, dessen negative Ladung von Cs-Kationen kompensiert wird. Die Si–O-Abstände und dazugehörigen O–Si–O-Winkel sind in Tabelle 17 aufgelistet. Daraus wird ersichtlich, dass keine großen Abweichungen zu den Werten in Na[Si(OCH₂CH₃)₅]·NH₃ vorliegen. Analoges gilt für die C–O- und C–C-Bindungslängen. Erstere liegen im Bereich von 1.410 Å bis 1.431 Å. Die Längen der Einfachbindungen zwischen CH₂- und CH₃-Gruppen betragen 1.475 Å bis 1.521 Å. An beide symmetrieunabhängigen Si-Atome sind trigonal-bipyramidal Sauerstoffatome der Ethoxygruppen gebunden. Der Winkel-Struktur-Parameter beträgt für Si(1) 0.90 und Si(2) 0.93. Beide Werte stimmen mit dem Wert von Na[Si(OCH₂CH₃)₅] · NH₃ überein.

Tabelle 17. Abstände und Winkel zwischen Si- und O-Atomen in den Anionen.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]
Si(1)–O(1)	1.777(17)	O(1)–Si(1)–O(2)	175.4(8)
Si(1)–O(2)	1.760(17)	O(3)–Si(1)–O(4)	117.9(9)
Si(1)–O(3)	1.680(18)	O(3)–Si(1)–O(5)	120.9(10)
Si(1)–O(4)	1.702(19)	O(4)–Si(1)–O(5)	121.3(9)
Si(1)–O(5)	1.705(17)		
Si(2)–O(6)	1.766(18)	O(6)–Si(2)–O(7)	176.6(8)
Si(2)–O(7)	1.782(18)	O(8)–Si(2)–O(9)	120.5(9)
Si(2)–O(8)	1.694(18)	O(8)–Si(2)–O(10)	118.7(9)
Si(2)–O(9)	1.701(17)	O(9)–Si(2)–O(10)	120.7(9)
Si(2)–O(10)	1.686(18)		

Abbildung 38*i* zeigt die Koordinationssphäre der O-Atome. Die dazugehörigen Abstände sind im Bild angefügt. Die symmetrieunabhängigen Kationen besitzen eine für Cs ungewöhnlich niedrige Koordinationsumgebung. Beide werden von nur sieben Sauerstoffatomen koordiniert, obwohl Abstände bis ca. 4.5 Å berücksichtigt wurden. Der Grund dafür ist die Kettenlänge und dadurch benötigte Platzbedarf der Alkylgruppen der Anionen. Abbildung 38*ii* zeigt die Koordinationssphäre der Kationen mit zugehörigen Atomabständen.



Abbildungen 38. Koordinationssphäre der O-Atome und Cs-Atome ohne H-Atome; Abbildung 38*i* mit, Abbildung 38*ii* ohne C-Atome gezeigt; alle Abstände in [Å] angegeben; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1=-x, -y+2, -z, #2=-x, y+0.5, -z+0.5, #3=x-0.5, -y+2, z, #4=x+0.5, -y+2, z, #5=-x, y-0.5, -z+0.5.

Trotz der sterischen Hinderung der Alkylgruppen führt die Wechselwirkung zwischen den Kationen und Anionen, anders als in K[Si(OCH₃)₅], zur Ausbildung einer Netzwerkstruktur (siehe Abbildung 39).

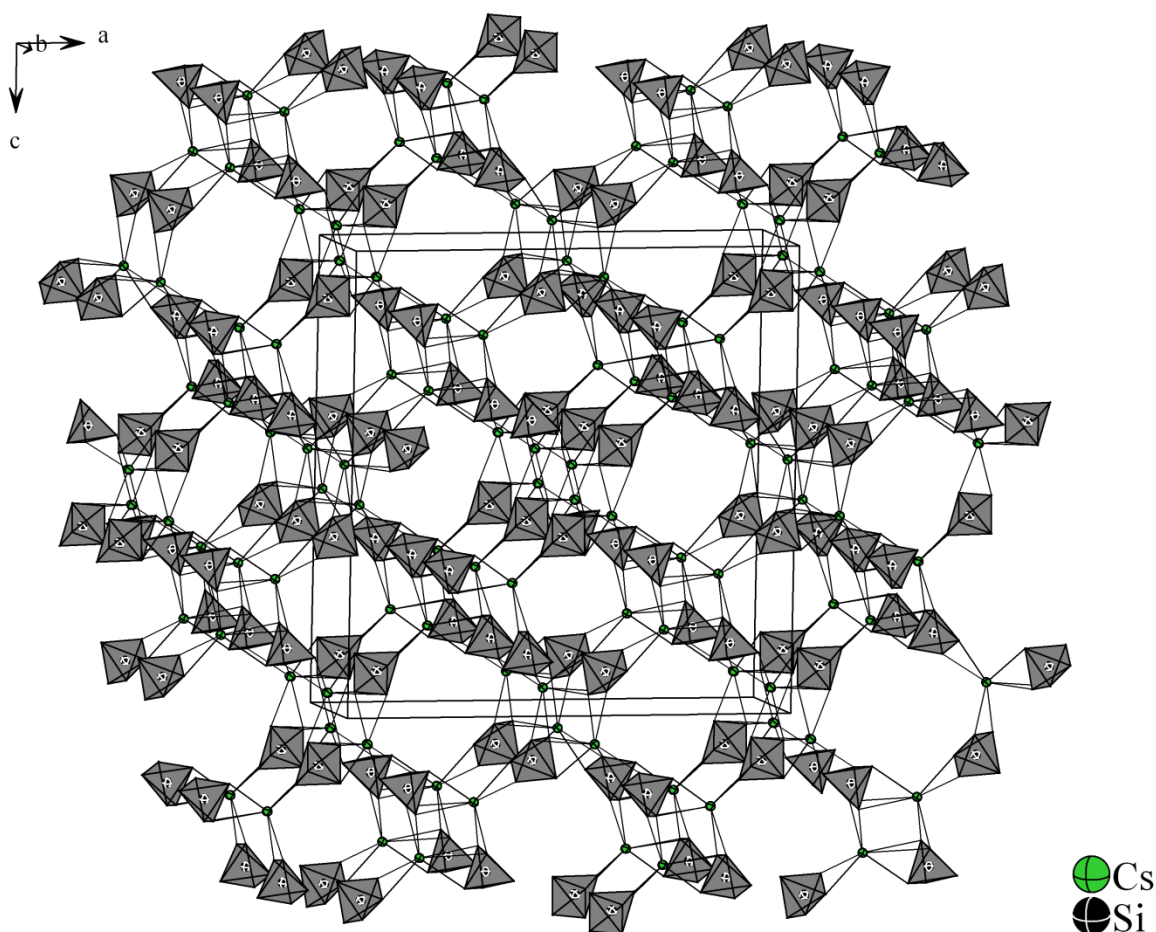


Abbildung 39. Ausgebildetes Netzwerk basierend auf elektrostatischen Interaktionen in Cs[Si(OCH₂CH₃)₅]; Silanationen als Polyeder ohne C- und H-Atome dargestellt; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit verwendet.

3.2.2.6 $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot 2\text{NH}_3$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Für die Darstellung der Diammoniakatverbindung wurden 40 mg (1.0 mmol) Kalium und 35 mg (0.1 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 mit 0.6 mL (2.0 mmol) Tetrapropylorthosilikat in 30 mL flüssigem Ammoniak bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Innerhalb von einem Monat war die blaue Farbe der Lösung verschwunden und es hatte sich ein weißer Bodensatz im Schlenkrohr gebildet. Nach weiteren fünf Monaten Lagerung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ konnten unter dem Mikroskop äußerst luftempfindliche, thermolabile Kristalle isoliert werden, von denen einer am IPDS vermessen wurde. Wie die gesammelten Daten zur Röntgenstrukturanalyse zeigen, konnte kein vollständiger Datensatz aufgenommen werden.

Dennoch gelang es mit Hilfe von Superflip die Struktur in der von XPREP vorgeschlagenen monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ zu lösen. Diese wurde später auch vom Programmpaket PLATON bestätigt. Die Verfeinerung mit SHELXL führte zu Residualwerten um 17%. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit PLATON durchgeführt. Die hohen Auslenkungsparameter zweier C-Atome einer endständigen Propylgruppe konnten mit Hilfe eines geeigneten Fehlordnungsmodells beschrieben und jeweils zu fast 50% verfeinert werden. Die Wasserstoffatome jeder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Gruppe, sowie der Ammoniakmoleküle N(1) bis N(4) wurden mit geeigneten Reitermodellen (HFIX 23 und HFIX 137) in sinnvollen Abständen geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert. CALC-HBOND bestätigte die Existenz von H-Brückenbindungen.

Nachfolgende Tabelle 18 enthält die gesammelten Daten zur Röntgenstrukturanalyse.

Tabelle 18. Daten zur Einkristallstrukturanalyse.

Summenformel	KS ₁₅ C ₁₅ O ₅ N ₂ H ₄₁
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	398.7
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	20.659(4)
<i>b</i> [Å]	13.350(3)
<i>c</i> [Å]	17.341(4)
<i>β</i> [°]	98.42(3)
Volumen [Å ³]	4730.9(16)
<i>Z</i>	8
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.298
Dichte [g/cm ³]	1.114
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	1744
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
<i>φ</i> -Bereich [°]	0–86.4
<i>φ</i> -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	9
<i>θ</i> -Bereich [°]	1.93–25.47
Gesamtzahl der Reflexe	14770
Zahl der unabhängigen Reflexe	7490
<i>R</i> _{int}	0.1040
Vollständigkeit gegenüber <i>θ</i> [%]	85.4
Parameter/Restraints	489/0
GooF	0.661
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0600, 0.1303
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1706, 0.1707
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.382/–0.255

Strukturbeschreibung

Im Gegensatz zu bisher vorgestellten Ammoniakatverbindungen kristallisiert die hier beschriebene Spezies als Diammoniakat mit zwei kristallographisch verschiedenen Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit aus (siehe Abbildung 40).

Als Anionen liegen etwas verzerrt von Propoxygruppen trigonal-bipyramidal gebundene Silanationen vor ($\tau(1)=0.83$, $\tau(2)=0.87$). Die Si–O-Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 19 gezeigt. Innerhalb der Propoxygruppen reichen die O–C-Abstände von 1.404–1.454 Å, die C–C-Abstände von 1.483–1.533 Å, mit zwei Ausnahmen von 1.319 Å und 1.420 Å. Die Abstände innerhalb der fehlgeordneten Gruppe liegen zwischen 1.170 Å und 1.590 Å. Zum Ladungsausgleich der negativen Ladungen beider symmetrie-unabhängigen Anionen dienen K-Kationen.

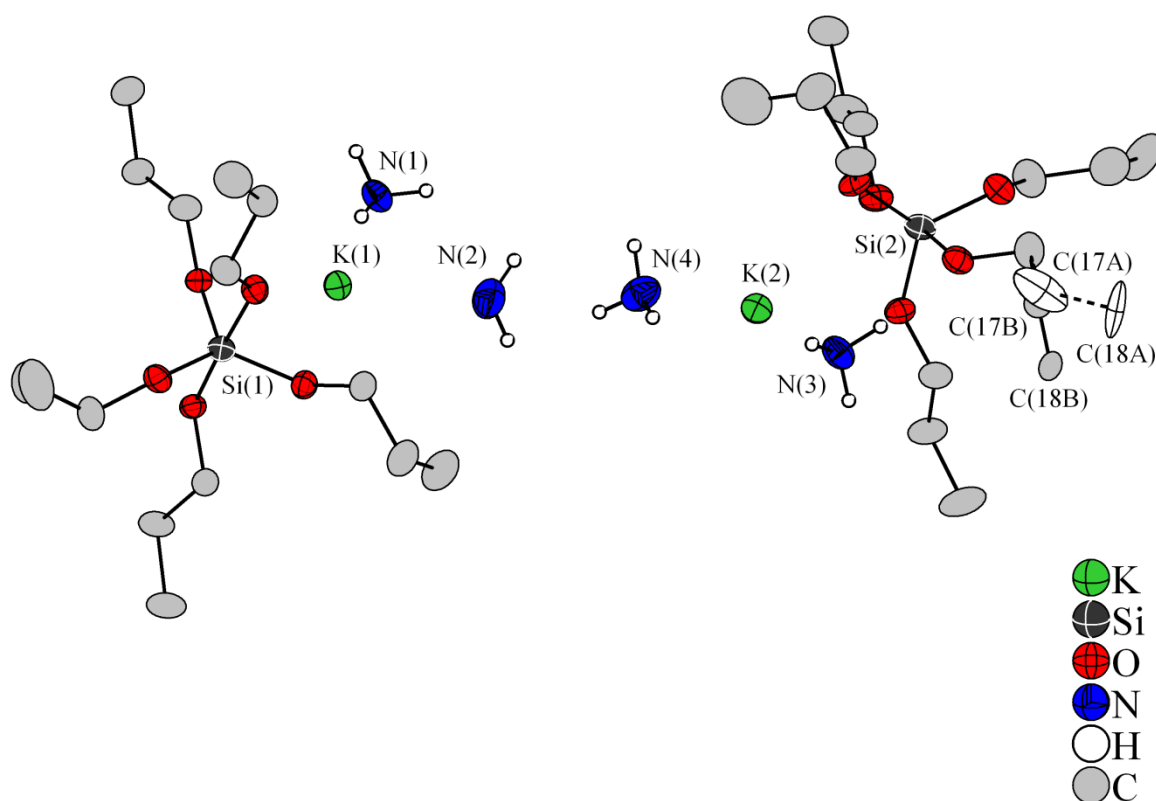


Abbildung 40. Asymmetrische Einheit mit fehlgeordneter Propoxygruppe –C(16)C(17A/B)C(18A/B) dargestellt; C-Atome ohne, N-Atome mit Wasserstoffatomen gezeigt; Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit eingezeichnet.

Tabelle 19. Si–O-Abstände und -winkel innerhalb der Anionen.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]
Si(1)–O(1)	1.737(4)	O(1)–Si(1)–O(5)	175.2(2)
Si(1)–O(2)	1.679(5)	O(2)–Si(1)–O(3)	125.7(2)
Si(1)–O(3)	1.681(5)	O(2)–Si(1)–O(4)	115.9(2)
Si(1)–O(4)	1.709(4)	O(3)–Si(1)–O(4)	118.2(3)
Si(1)–O(5)	1.767(3)		
Si(2)–O(6)	1.737(4)	O(6)–Si(2)–O(10)	175.7(2)
Si(2)–O(7)	1.671(5)	O(7)–Si(2)–O(8)	119.1(3)
Si(2)–O(8)	1.695(4)	O(7)–Si(2)–O(9)	123.3(3)
Si(2)–O(9)	1.685(6)	O(8)–Si(2)–O(9)	117.3(3)
Si(2)–O(10)	1.764(4)		

Mit Ausnahme von O(3) und O(6) sind alle Sauerstoffatome in die Koordinationssphäre der Kationen integriert. Beide explizit genannten Sauerstoffatome dienen wie das O(1)- und O(7)-Atom als Akzeptor von N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen. Beide Kationen besitzen eine analoge Koordinationsumgebung, die jeweils von sechs Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen gebildet wird. Die K–O- und K–N-Abstände reichen für K(1) und K(2) von 2.661 Å bis 3.913 Å und 2.845 Å bis 2.903 Å.

Aufgrund der genannten Wechselwirkungen bilden sich abgeschlossene, elektro-neutrale, dimere Einheiten mit zwei symmetrieäquivalenten Formeleinheiten aus. In Abbildung 41 sind solche Einheiten für die K(1) und K(2)-Kationen dargestellt.

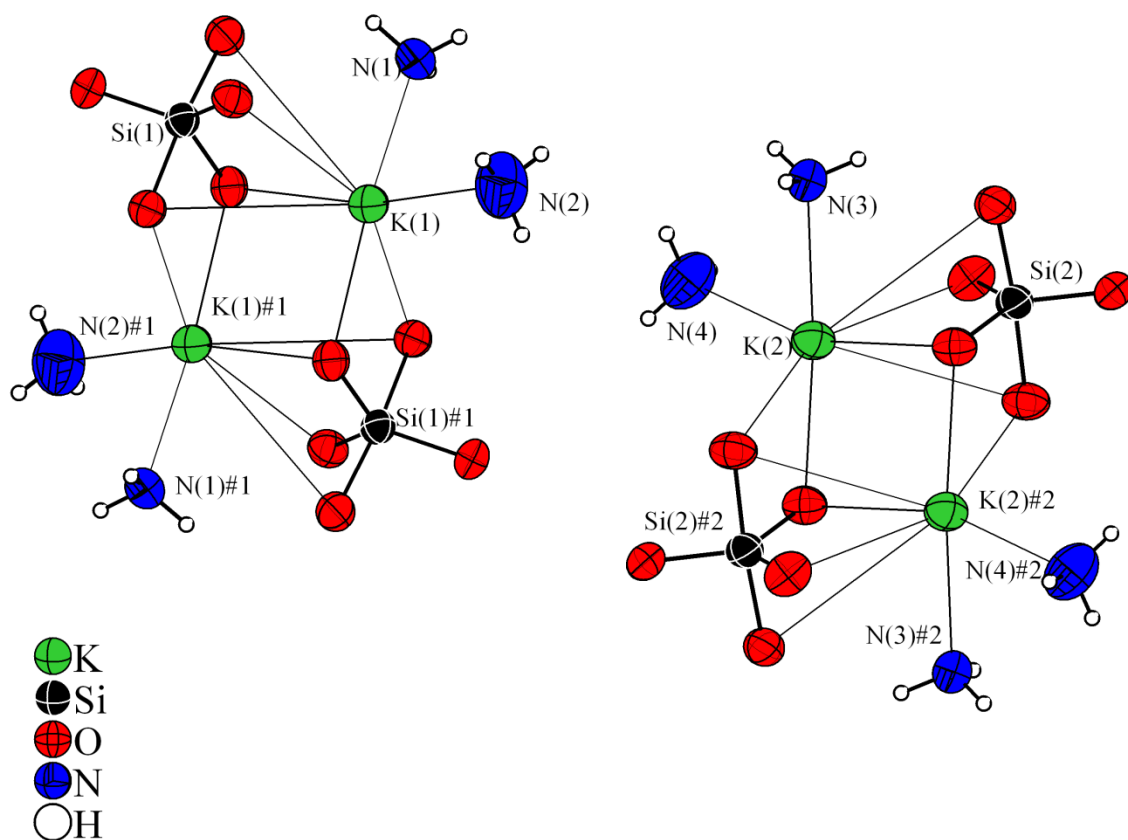


Abbildung 41. Dimere $[\text{K}(1)(\text{NH}_3)_2][\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5]^-$ und $[\text{K}(2)(\text{NH}_3)_2][\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5]^-$ -Moleküle; Anionen ohne C- und H-Atome gezeigt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit eingezeichnet; Symmetrioperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1= $-x, -y, -z$, #2= $-x+1, -y+1, -z$.

Die oben beschriebenen H-Brückenbindungen verknüpfen die einzelnen neutralen Einheiten zu zweidimensionalen Schichten (siehe Abbildungen 42 und 43), mit der nach *Niggli* nominellen Zusammensetzung $\frac{2}{\infty} \{ \text{K}(\text{NH}_3)_2[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5] \}$.

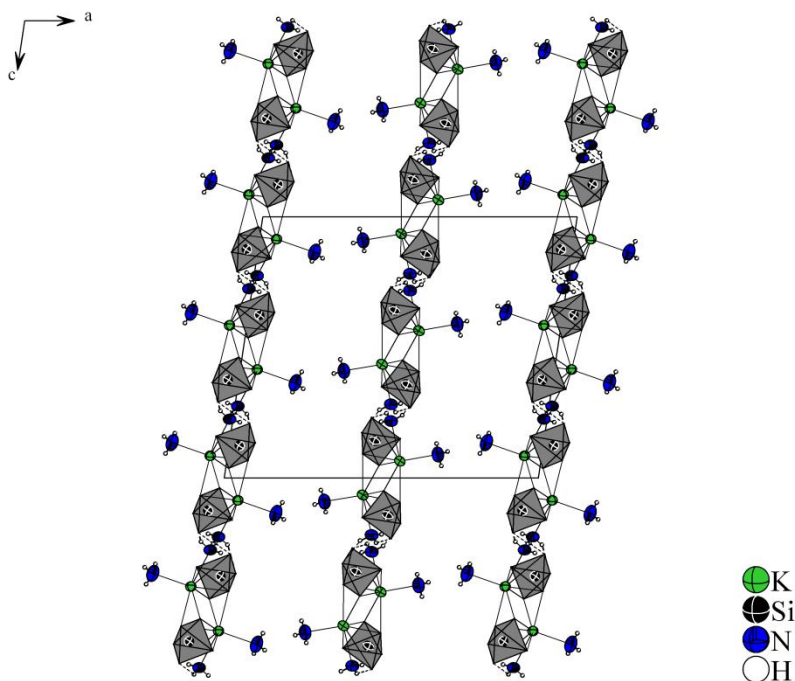


Abbildung 42. Schichtstruktur inklusive H-Brückenbindungen entlang zur monoklinen *b*-Achse; Anionen in Polyederform ohne C- und H-Atome präsentiert; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

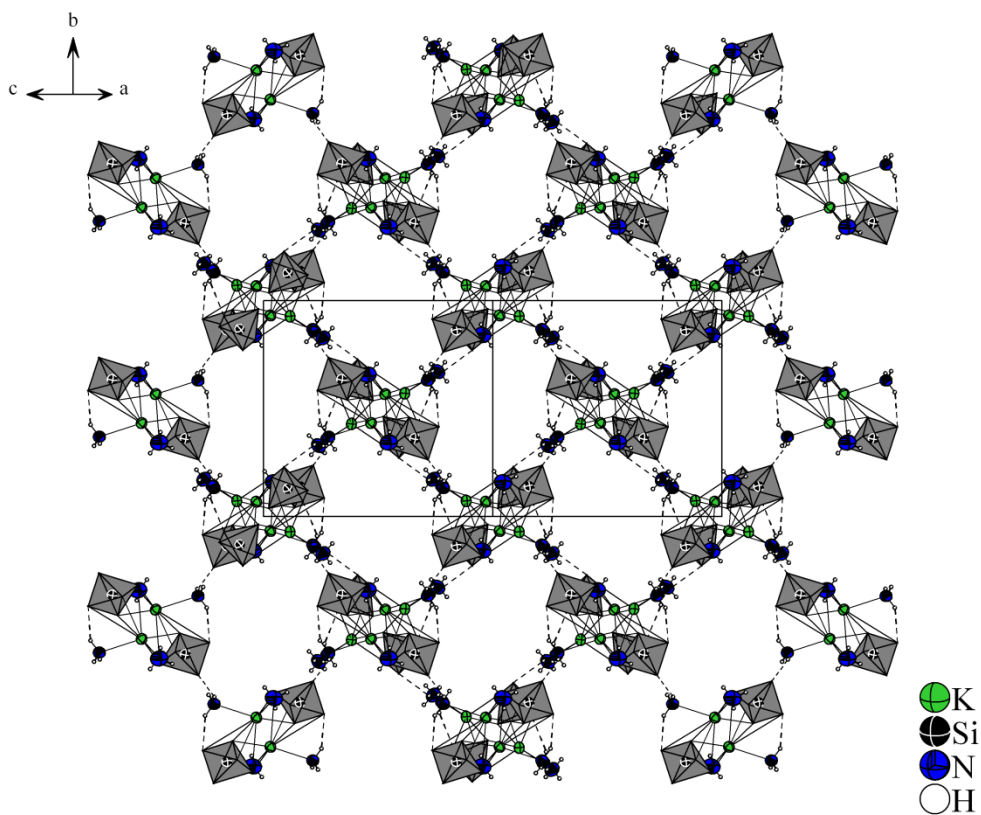


Abbildung 43. Schichtstruktur inklusive H-Brückenbindungen mit Blick entlang (101)-Richtung; Anionen in Polyederform ohne C- und H-Atome präsentiert; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.2.3 *Ammoniakhaltige pentakoordinierte Alkalimetall-Alkoxysilanate mit Chelatliganden*

3.2.3.1 *[(K@18-Krone-6)K][Si(OCH₃)₅]₂ · NH₃ und [(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH₃)₅]₂ · NH₃*

Darstellungen und röntgenographische Charakterisierungen

Kristalle der Monoammoniakatverbindungen [(K@18-Krone-6)K][Si(OCH₃)₅]₂ · NH₃ (1) und [(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH₃)₅]₂ · NH₃ (2) wurden durch unterschiedliche Wahl der Kationenedukte erhalten. Für die Darstellung von (1) wurden 64.5 mg (1.7 mmol) elementares Kalium, 109 mg (0.4 mmol) 18-Krone-6 und 0.5 mL (3.3 mmol) TMOS im ausgeheizten Schlenk vorgelegt und 20 mL NH₃ aufkondensiert. Vier Monate nach Entfärbung der blauen Lösung waren bei –38 °C zahlreiche farblose Kristalle gewachsen, von denen einer am IPDS vermessen wurde. Kristalle von (2) konnten aus einem Ansatz in flüssigem Ammoniak isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden, in dem 95 mg (1.1 mmol) RbH, 80 mg (0.3 mmol) 18-Krone-6 und 0.5 mL (3.3 mmol) TMOS eingewogen wurden.

In beiden Fällen deuteten die Auslöschungsbedingungen auf eine monokline C-zentrierte Zelle hin. Unter Verwendung direkter Methoden konnten (1) und (2) mit SHELXS in der Raumgruppe C2/c gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung der Atome K/Rb, Si O, C und N wurden Absorptionseffekte numerisch bzw. empirisch korrigiert. Mit Ausnahme von C(13) der Rb-Verbindung konnten alle Wasserstoffatome der Methylgruppen über Differenzfouriersynthesen lokalisiert und frei verfeinert werden. Die H-Atome der Kristallammoniakmoleküle und am C(13)-Atom von (2) wurden mittels eines Reitermodells (HFIX 137) positioniert. Abschließend wurden die Symmetriebeziehungen mit ADDSYM überprüft. Ein Test auf Wasserstoffbrückenbindungen mit CALC-HBOND verlief negativ. Die Restelektronendichte befindet sich jeweils in unmittelbarer Nähe um das Alkalimetallion.

In der nachfolgenden Tabelle sind die sehr ähnlichen Zellparameter sowie die gesammelten Daten zur Röntgenstrukturanalyse der isostrukturellen Verbindungen nebeneinander dargestellt.

Tabelle 20. Kristallographische Daten von [(M@18-Krone-6)M][Si(OCH₃)₅]₂ · NH₃ (M=K, Rb).

Summenformel	K ₂ Si ₂ C ₂₂ O ₁₆ NH ₅₇	Rb ₂ Si ₂ C ₂₂ O ₁₆ NH ₅₇
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	726.1	818.8
Kristallgröße [mm]	0.1×0.2×0.2	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	35.238(7)	35.953(7)
<i>b</i> [Å]	8.412(17)	8.408(17)
<i>c</i> [Å]	25.515(5)	25.803(5)
<i>β</i> [°]	99.15(3)	100.07(3)
Volumen [Å ³]	7468.0(3)	7681.0(3)
<i>Z</i>	8	8
Absorptionskorrektur	empirisch	numerisch
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.380	2.671
Dichte [g/cm ³]	1.292	1.416
Temperatur [K]	123(2)	123(2)
<i>F</i> (000)	3120	3408
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert	
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Detektorabstand [mm]	70	70
<i>φ</i> -Bereich [°]	0–257.4	0–360
<i>φ</i> -Inkrement [°]	0.9	0.9
Belichtungszeit [min]	6	7
<i>θ</i> -Bereich [°]	2.14–25.49	2.30–25.52
Gesamtzahl der Reflexe	33855	50247
Zahl der unabhängigen Reflexe	6878	7092
<i>R</i> _{int}	0.1088	0.0666
Vollständigkeit gegenüber <i>θ</i> [%]	99.1	98.9
Parameter/Restraints	605/0	594/0
GooF	0.768	0.937
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0515, 0.0986	0.0400, 0.0850
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1139, 0.1146	0.0658, 0.0912
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.102/–0.265	1.669/–0.335

Strukturbeschreibungen

Beide Verbindungen enthalten in der asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch verschiedene $[Si(OCH_3)_5]^-$ -Anionen. Als Gegenionen dienen jeweils ein Alkalimetallion und ein (Alkalimetall@18-Krone-6)-Komplex. Des Weiteren ist in beiden Verbindungen ein Ammoniakmolekül enthalten. Die Elementarzelle enthält insgesamt acht Formeleinheiten jeder Verbindung. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Position 8f.

Die beiden Silanationen sind analog aufgebaut und die Zentralatome der Polyeder besitzen eine Koordinationszahl von fünf, was wiederum auf trigonal-bipyramidale Geometrie schließen lässt. Alle charakteristischen Abstände, Winkel und τ -Werte sind aus Tabelle 21 und 22 zu entnehmen. Hier zeigt sich, dass alle Daten mit denen aus Verbindungen mit $[Si(OCH_3)_5]^-$ -Anionen ohne Chelatliganden übereinstimmen. Analoges gilt für die O–C-Gruppen der Methoxygruppen deren Abstände alle in bekannten Bereichen um 1.401 Å bis 1.438 Å liegen und deshalb nicht explizit aufgelistet werden.

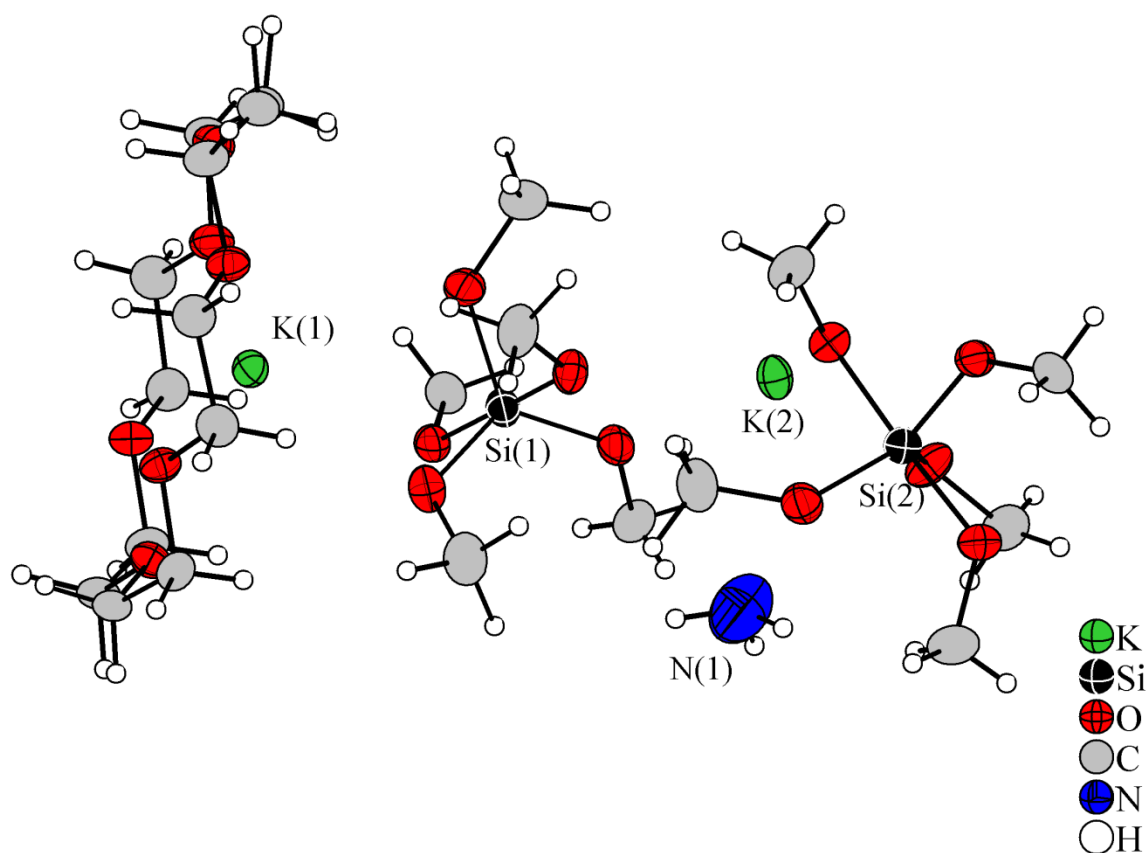


Abbildung 44. Asymmetrische Einheit von $[(K@18\text{-Krone-6})K][Si(OCH_3)_5]_2 \cdot NH_3$; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Tabelle 21. [(K@18-Krone-6)K][Si(OCH₃)₅]₂ · NH₃: Bindungslängen und -winkel, Atomabstände und τ -Werte.

[(K@18-Krone-6)K][Si(OCH ₃) ₅] ₂ · NH ₃						
Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]	τ -Werte	Atome	Abstände in [Å]
Si(1)–O(7)	1.774(3)	O(7)–Si(1)–O(8)	178.3(16)	$\tau(1)=0.95$	K(1)–O(1)	2.856(3)
Si(1)–O(8)	1.769(3)	O(9)–Si(1)–O(10)	120.0(17)		K(1)–O(2)	2.960(3)
Si(1)–O(9)	1.697(3)	O(9)–Si(1)–O(11)	118.8(17)		K(1)–O(3)	2.835(3)
Si(1)–O(10)	1.700(3)	O(10)–Si(1)–O(11)	121.1(17)		K(1)–O(4)	3.018(3)
Si(1)–O(11)	1.684(3)				K(1)–O(5)	2.970(3)
Si(2)–O(12)	1.781(3)	O(12)–Si(2)–O(13)	177.0(16)	$\tau(2)=0.88$	K(1)–O(6)	3.052(3)
Si(2)–O(13)	1.740(3)	O(14)–Si(2)–O(15)	124.3(17)		K(1)–O(7)	2.777(3)
Si(2)–O(14)	1.690(3)	O(14)–Si(2)–O(16)	119.8(16)		K(1)–O(9)	3.034(3)
Si(2)–O(15)	1.685(3)	O(15)–Si(2)–O(16)	115.6(17)		K(1)–O(10)	3.107(3)
Si(2)–O(16)	1.698(3)				K(2)–O(8)	2.752(3)
					K(2)–O(11)	2.753(3)
					K(2)–O(12)	2.739(3)
					K(2)–O(12)#1	2.854(3)
					K(2)–O(15)#1	2.963(3)
					K(2)–O(16)	2.825(3)
					K(2)–O(16)#1	3.059(4)
					K(2)–N(1)	3.155(7)

Tabelle 22. $[(Rb@18\text{-Krone-}6)Rb][Si(OCH_3)_5]_2 \cdot NH_3$: Bindungslängen und -winkel, Atomabstände und τ -Werte.

$[(Rb@18\text{-Krone-}6)Rb][Si(OCH_3)_5]_2 \cdot NH_3$						
Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]	τ -Werte	Atome	Abstände in [Å]
Si(1)–O(7)	1.703(3)	O(8)–Si(1)–O(11)	178.5(16)	$\tau(1)=0.95$	Rb(1)–O(1)	3.042(3)
Si(1)–O(8)	1.774(3)	O(7)–Si(1)–O(9)	119.8(16)		Rb(1)–O(2)	2.913(3)
Si(1)–O(9)	1.700(3)	O(7)–Si(1)–O(10)	121.4(17)		Rb(1)–O(3)	3.089(3)
Si(1)–O(10)	1.685(3)	O(9)–Si(1)–O(10)	118.8(17)		Rb(1)–O(4)	2.986(3)
Si(1)–O(11)	1.770(3)				Rb(1)–O(5)	3.066(3)
Si(2)–O(12)	1.690(3)	O(13)–Si(2)–O(16)	177.2(16)	$\tau(2)=0.89$	Rb(1)–O(6)	2.895(3)
Si(2)–O(13)	1.779(3)	O(12)–Si(2)–O(14)	119.4(17)		Rb(1)–O(7)	3.172(3)
Si(2)–O(14)	1.697(3)	O(12)–Si(2)–O(15)	124.0(17)		Rb(1)–O(8)	2.878(3)
Si(2)–O(15)	1.687(3)	O(14)–Si(2)–O(15)	116.4(17)		Rb(1)–O(9)	3.087(3)
Si(2)–O(16)	1.746(3)				Rb(2)–O(10)	2.855(3)
					Rb(2)–O(11)	2.862(3)
					Rb(2)–O(13)	2.870(3)
					Rb(2)–O(13)#1	2.976(3)
					Rb(2)–O(14)	2.915(3)
					Rb(2)–O(14)#1	3.207(3)
					Rb(2)–O(15)#1	3.045(3)
					Rb(2)–N(1)	3.255(6)

Zuzüglich einer Bindung zum Si-Zentralatom koordinieren alle Sauerstoffatome der Pentamethoxysilanatanionen an ein Alkalimetallion. Letztere unterscheiden sich in ihrer Koordinationssphäre voneinander. K(1) und Rb(1) werden von den sechs O-Atomen der Kronenethermoleküle und drei Silanatsauerstoffatomen umgeben. Aus der Mitte der von den Sauerstoffatomen aufgespannten Ebenen sind sie um 0.726 Å (K(1)) und 1.204 Å (Rb(1)) herausgerückt. K(2) und Rb(2) werden jeweils von sieben Methoxysauerstoffatomen und dem Stickstoffatom des Ammoniakmoleküls koordiniert. Alle Abstände entsprechender Kontakte sind der Tabelle 21 und 22 zu entnehmen.

Unter Berücksichtigung der beschriebenen Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den negativ geladenen Silanationen resultieren abgeschlossene, elektroneutrale, molekulare Einheiten, die der doppelten Formeleinheit entsprechen (siehe Abbildung 45 und 46).

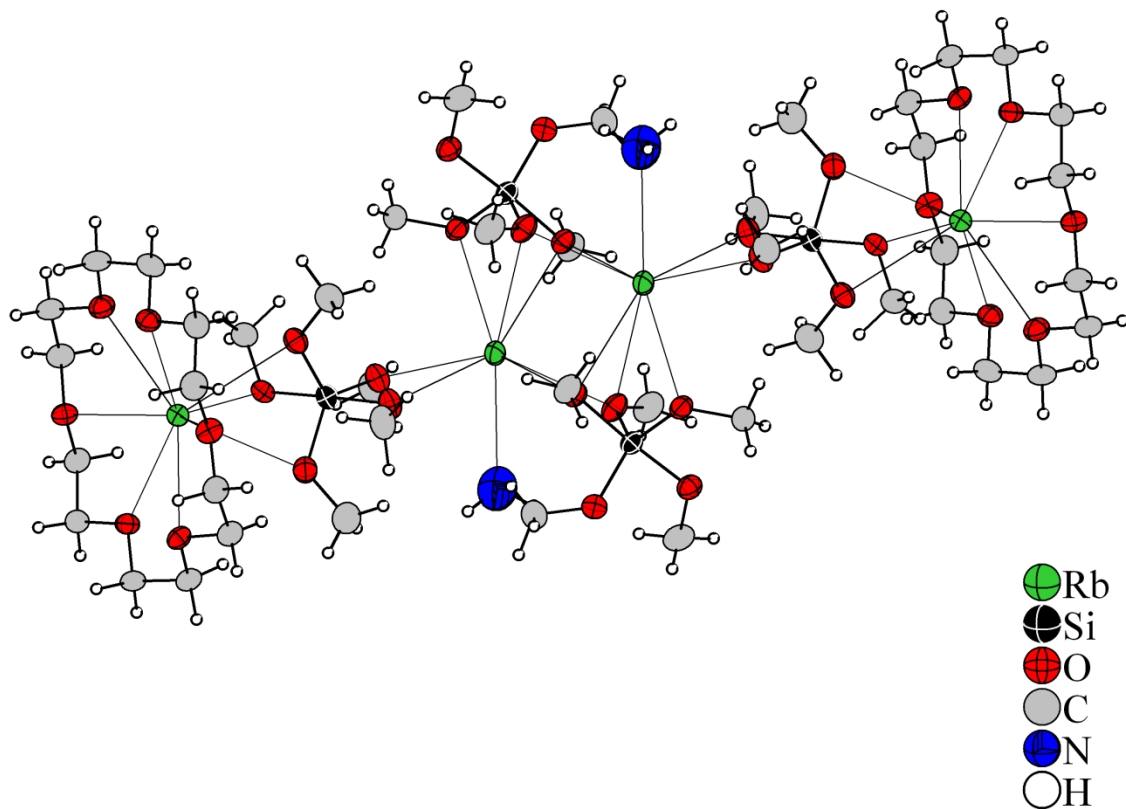


Abbildung 45. Elektroneutrale Einheiten in $[(Rb@18\text{-Krone-}6)Rb][Si(OCH_3)_5]_2 \cdot NH_3$ unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

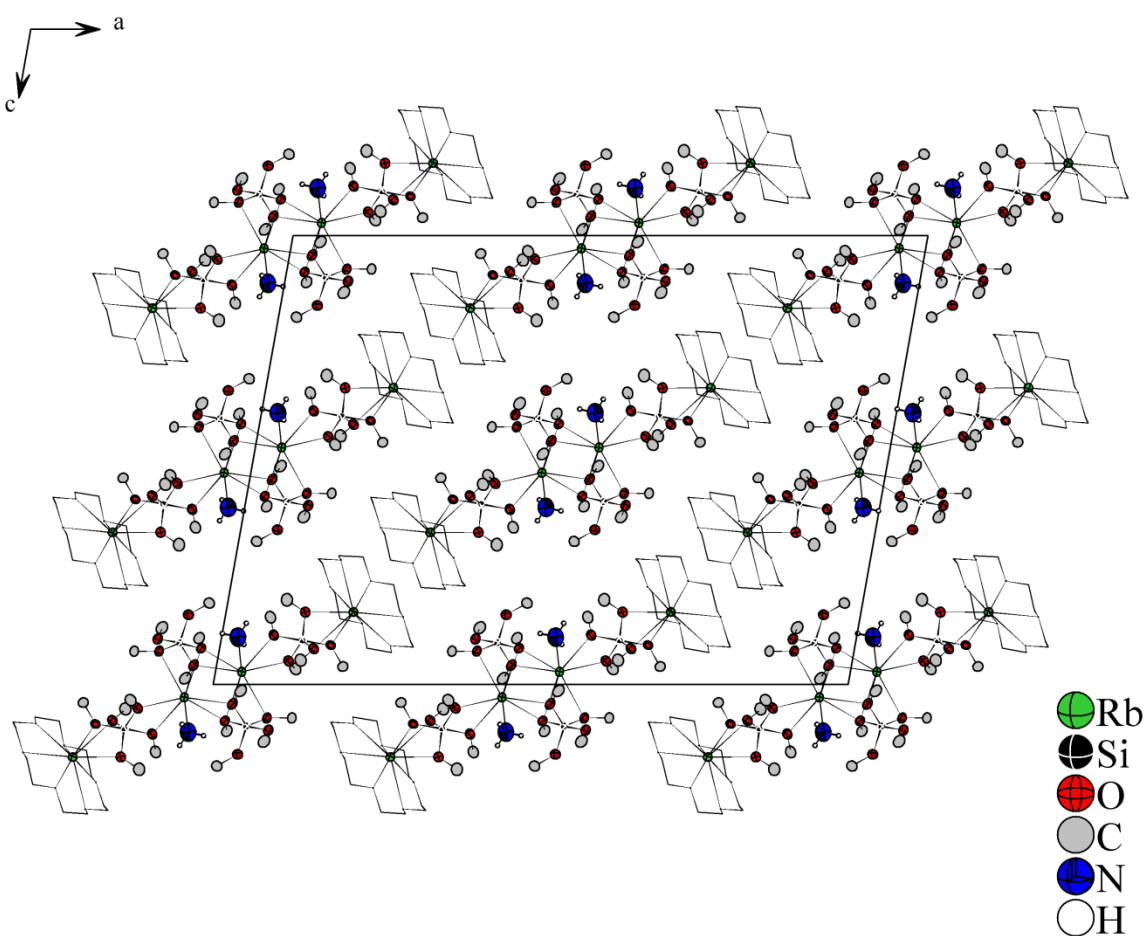


Abbildung 46. Strukturausschnitt aus $[(Rb@18\text{-Krone-6})Rb][Si(OCH_3)_5]_2 \cdot NH_3$; Kronenethermoleküle (Kugel-Stab-Modell) und Methylgruppen ohne H-Atome eingezeichnet; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

In den nachfolgenden Abbildungen 47 bis 49 sind die jeweiligen Spektren von $[(K@18\text{-Krone-6})K][Si(OCH_3)_5]_2 \cdot NH_3$ und $[(Rb@18\text{-Krone-6})Rb][Si(OCH_3)_5]_2 \cdot NH_3$ dargestellt. Von der Rubidiumverbindung wurde lediglich ein IR-Spektrum aufgezeichnet, die Probe für die Raman-Messung verflüssigte sich während der Aufnahme des Spektrums im Schmelzpunktröhrchen und zersetzte sich vermutlich. Eine vollständige Zuordnung entsprechender Banden der Kaliumverbindung im IR- und Raman-Spektrum ist den Tabellen 23 und 24 zu entnehmen.

Beide IR-Spektren enthalten je eine schwache Bande um 1670 cm^{-1} , welche der N–H-Deformationsschwingung des Ammoniakmoleküls zuzuschreiben ist. Die asymmetrische Si–O-Streckschwingung liegt im K- bei 768 cm^{-1} und im Rb-Derivat bei 774 cm^{-1} . Somit konnte beiderseits eine Verschiebung der charakteristischen Bande in den Niederenergiebereich beobachtet werden. Diese Tatsache belegt die Bindungsverlängerung zwischen den Silicium- und Sauerstoffatomen, wie sie analog in den chelatligandfreien Verbindungen beobachtet wurde.

Im Raman-Spektrum von $[(K@18\text{-Krone-6})K][Si(OCH_3)_5]_2 \cdot NH_3$ sind zusätzlich zur symmetrischen Streckschwingungsbande der Si–O₅-Gruppen bei 600 cm^{-1} auch sehr schwache Deformationsmoden bei Wellenzahlen kleiner 422 cm^{-1} zu erkennen. Beide Beobachtungen stimmen mit denen von der $K[Si(OCH_3)_5] \cdot NH_3$ -Verbindung überein.

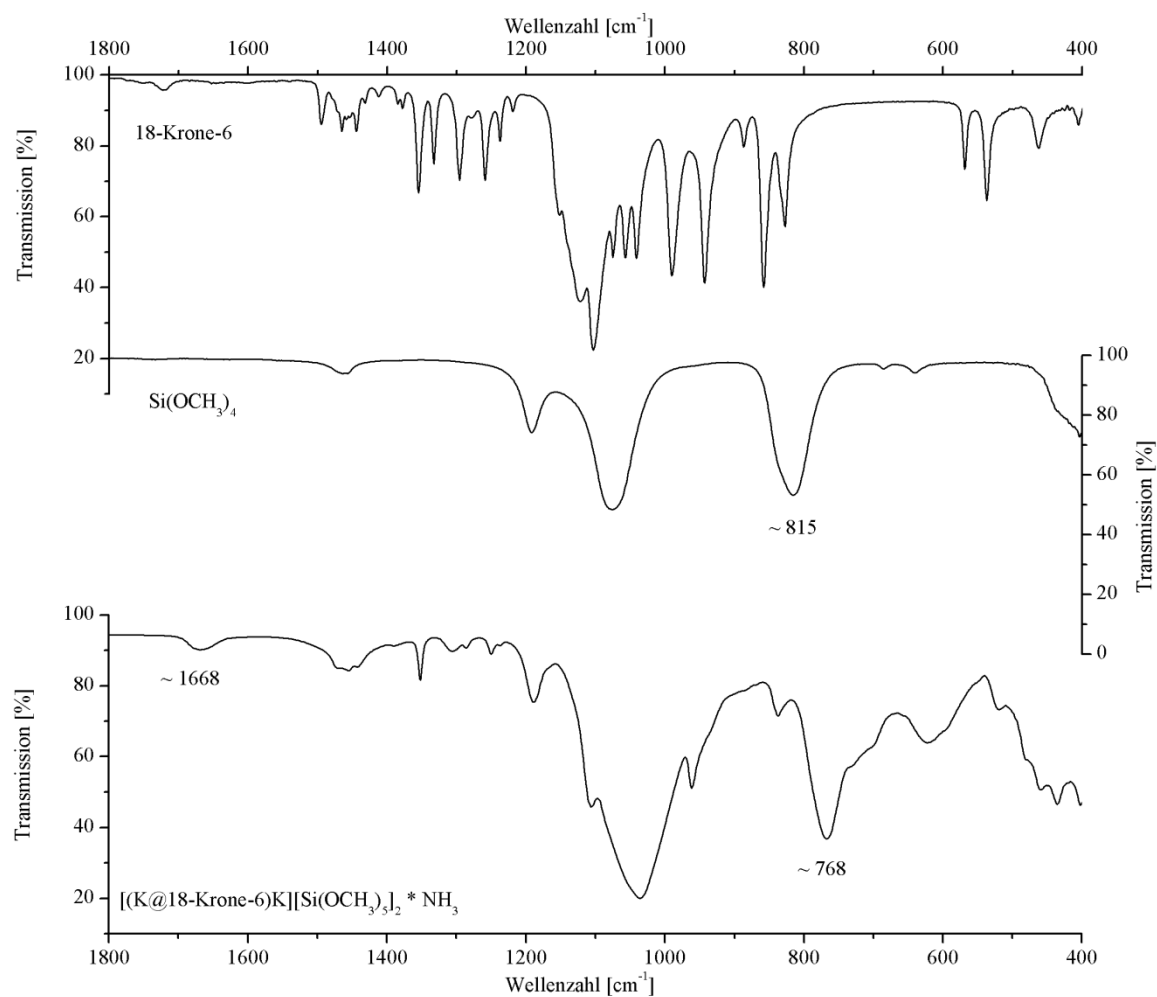


Abbildung 47. IR-Spektrum von $[(K@18\text{-Krone-6})K][Si(OCH_3)_5]_2 \cdot NH_3$.

Tabelle 23. Daten zur IR-Spektroskopie; Wellenzahlen in [cm⁻¹] angegeben

[(K@18-Krone-6)K][Si(OCH ₃) ₅] ₂ · NH ₃	Si(OCH ₃) ₄		Zuordnung
	(exp.)	[64]	
2968 (sh)			
2938 (m)			
2907 (m)	2975–2845	2980–2848	C–H-Streckschwingungen
2832 (s)			
2813 (sh)			
1668 (w)			N–H-Deformationsschwingung
1455 (w)			
1352 (m)			
1306 (w)	1457–1192	1463–1194	C–H-Deformationsschwingungen und C–C-Streckschwingungen von 18-Krone-6
1286 (w)			
1250 (w)			
1189 (m)			
1106 (w)			
1036 (s)	1076	1082–1072	asym. C–O-Streckschwingung
961 (m)			
932 (sh)			C–H-Deformationsschwingungen von 18-Krone-6
837 (w)			
768 (s)	815	827	asym. Si–O-Streckschwingung
700 (sh)	686		
623 (m)	641	648	sym. Si–O-Streckschwingungen
520 (w)			
481 (w)			C–C-Deformationsschwingungen
436 (w)			

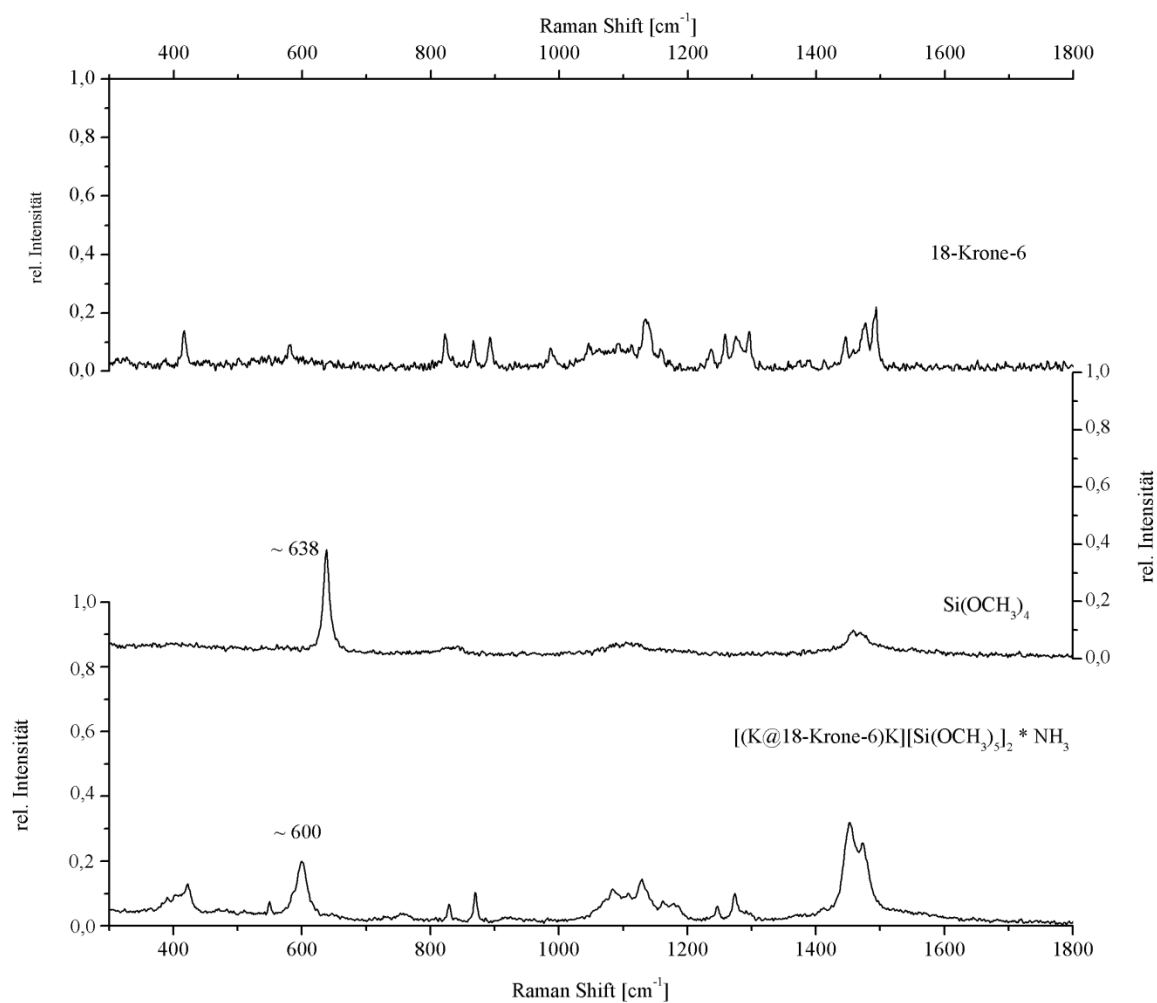


Abbildung 48. Raman-Spektrum von $[(K@18\text{-Krone-6})K][Si(OCH_3)_5]_2 \cdot NH_3$.

Tabelle 24. Daten zur Raman-Spektroskopie; Wellenzahlen in [cm⁻¹] angegeben.

[(K@18-Krone-6)K][Si(OCH ₃) ₅] ₂ · NH ₃	Si(OCH ₃) ₄		Zuordnung
	(exp.)	[64]	
2936 (w)			
2925 (w)			
2888 (w)	2980–2846	2979–2849	C–H-Streckschwingungen
2831 (s)			
2807 (s)			
1473 (m)			
1452 (w)			
1291 (w)			
1274 (m)			
1246 (m)	1470–1157	1478–1161	C–H-Deformationsschwingungen und C–C-Streckschwingungen
1186 (vw)			
1179 (vw)			
1162 (w)			
1129 (m)			
1107 (w)	1113	1094	asym. C–O-Streckschwingungen
1083 (w)	1089		
870 (s)			C–H-Deformationsschwingungen von 18-Krone-6
829 (m)	842, 819	846, 820	asym. Si–O-Streckschwingung
600 (s)	638	642	sym. Si–O-Streckschwingung
550 (w)			C–C-Deformationsschwingung
510 (vw), 483 (vw), 471 (vw)			keine Zuordnung getroffen
422 (vw), 403 (vw), 391 (vw)		423–406	Si–O-Deformationsschwingungen

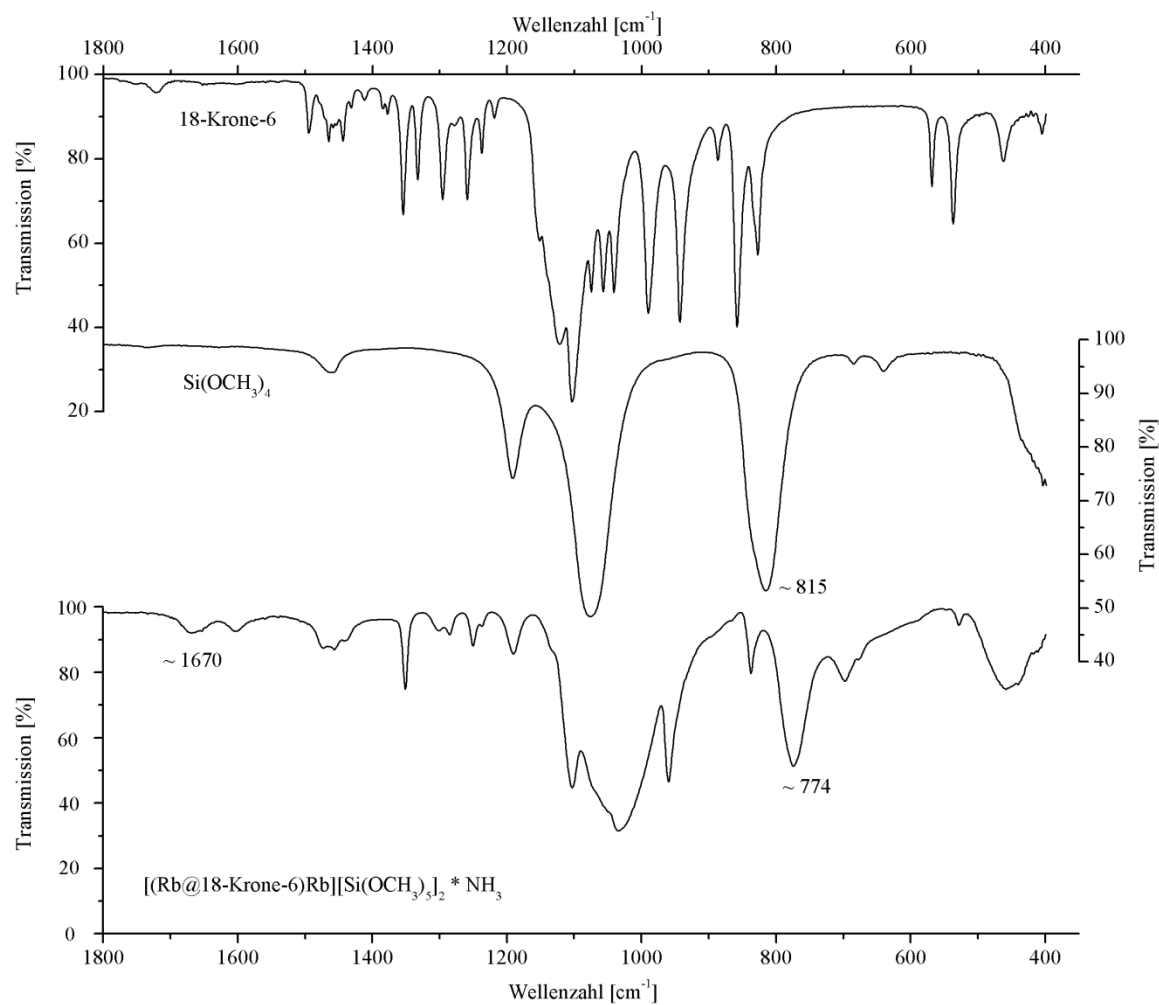


Abbildung 49. IR-Spektrum von $[(Rb@18\text{-Krone-}6)Rb][Si(OCH_3)_5]_2 \cdot NH_3$.

3.2.3.2 (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · 3NH₃

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Die Verbindung entstand bei der Umsetzung von 95 mg (1.1 mmol) Rubidiumhydrid mit 65 mg (0.2 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 und 0.5 mL (3.3 mmol) Tetramethylorthosilikat in 20 mL flüssigem Ammoniak. Nach sechs Wochen Lagerung bei –38 °C konnten aus dem gebildeten weißen Bodensatz Kristalle mit unterschiedlichem Habitus isoliert werden. Dabei handelte es sich einerseits um Kristalle von Rb[Si(OCH₃)₅] · NH₃ und andererseits um Exemplare von (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · 3NH₃. Einer von diesen wurde am IPDS vermessen. Während der Messung traten ungewöhnliche Fehler am Gerät auf. Zum Beispiel wurde das Crystal Cap während der Messung aus der zentralen Position herausgedreht oder der Kühlstrom setzte gegen Ende der Messung aus. Trotzdem konnten im φ -Bereich von 90° bis 287° ausreichend viele Reflexe für die Strukturlösung gesammelt werden. Leider spiegeln sich obige Probleme in der Güte der Kristalldaten (siehe Tabelle 25) wider.

Die Zellbestimmung anhand der erfassten Reflexe lieferte eine triklinische Zelle. Die Raumgruppe ließ sich anhand der Auslöschungsbedingungen zu $P\bar{1}$ bestimmen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Absorptionskorrektur wurde mit PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Sämtliche Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und isotrop verfeinert. ADDSYM zeigte keine übersehenen Symmetrieelemente an. CALC-HBOND konnte mehrere Wasserstoffbrückenbindungen finden.

Tabelle 25 enthält die Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung.

Tabelle 25. Daten zur röntgenographischen Charakterisierung.

Summenformel	RbSiC ₂₅ O ₁₁ N ₃ H ₄₈
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	680.2
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	11.761(2)
<i>b</i> [Å]	15.871(3)
<i>c</i> [Å]	18.728(4)
α [°]	77.13(3)
β [°]	86.12(3)
γ [°]	70.86(3)
Volumen [Å ³]	3219.3(11)
<i>Z</i>	4
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	1.633
Dichte [g/cm ³]	1.403
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	1432
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–287.1
φ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	6
θ -Bereich [°]	1.96–25.58
Gesamtzahl der Reflexe	28200
Zahl der unabhängigen Reflexe	11181
<i>R</i> _{int}	0.1670
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	92.5
Parameter/Restraints	766/0
GooF	0.663
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0578, 0.1210
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1592, 0.1599
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.651/–0.453

Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten der Verbindung und ist der doppelten asymmetrischen Einheit gleichzusetzen. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Lage $2i$.

Als anionische Komponente liegen zwei symmetrieunabhängige trigonal-bipyramidal gebaute Si[(OCH₃)₅][−]-Ionen in der asymmetrischen Einheit vor. Beide negativen Ladungen werden von zwei [(Rb@Dibenzo-18-Krone-6)]⁺-Komplexen ausgeglichen. Innerhalb des Anions liegen alle Bindungslängen und -winkel im Bereich bereits diskutierter Verbindungen, die ebenso Pentamethoxysilanationen enthalten. Sie sind in der Bildunterschrift von Abbildung 50 aufgelistet.

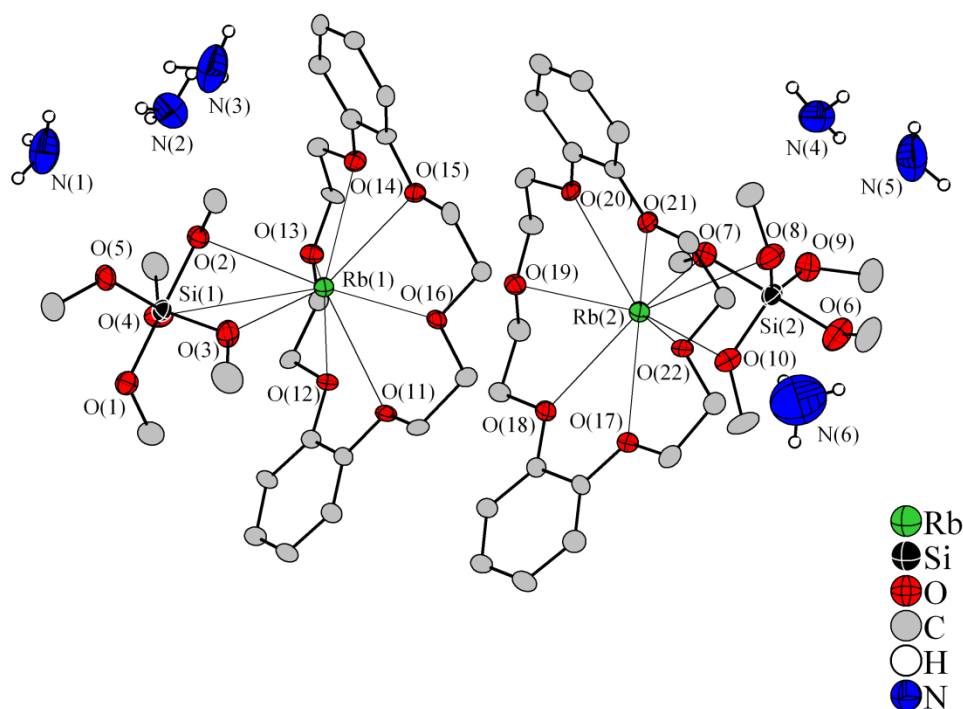


Abbildung 50. Asymmetrische Einheit von (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · 3NH₃ mit eingezeichneten Rb-Koordinationssphären unter Berücksichtigung von Ion-Dipol-Kontakten zu den O-Atomen der Chelatliganden und den Wechselwirkungen mit den O-Atomen der Anionen; C-Atome ohne, N-Atome mit H-Atomen dargestellt; alle Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet; ausgewählte Abstände in [Å] und Winkel in [°]:

Si(1)–O(1)=1.744(7), Si(1)–O(2)=1.764(6), Si(1)–O(3)=1.708(6), Si(1)–O(4)=1.670(6), Si(1)–O(5)=1.664(6),
 Si(2)–O(6)=1.707(7), Si(2)–O(7)=1.759(6), Si(2)–O(8)=1.683(6), Si(2)–O(9)=1.682(8), Si(2)–O(10)=1.690(7),
 O(1)–Si(1)–O(2)=178.3(3), O(3)–Si(1)–O(4)=119.8(3), O(3)–Si(1)–O(5)=117.8(3), O(4)–Si(1)–O(5)=122.3(3),
 O(6)–Si(2)–O(7)=178.5(3), O(8)–Si(2)–O(9)=123.0(4), O(9)–Si(2)–O(10)=121.6(3),
 O(8)–Si(2)–O(10)=115.2(4); $\tau(1)=0.93$, $\tau(2)=0.93$.

Abbildung 50 zeigt außerdem, dass Rb(1) und Rb(2) jeweils Kontakte zu drei O-Atome der Anionen ausüben. Des Weiteren werden die Kationen von sechs Heteroatomen der Chelatliganden koordiniert, aus deren Ebene Rb(1) 1.171 Å und Rb(2) 1.181 Å herausgedrückt ist. Die Abstände der Rb–O-Interaktionen liegen zwischen 2.813 Å und 3.706 Å. Somit scheint die Koordinationssphäre der Rb-Atome abgesättigt zu sein, denn es existieren keine weiteren Wechselwirkungen mit den Ammoniakmolekülen. Dies hat zur Folge, dass sich zwei symmetrieunabhängige, neutrale Einheiten mit der Zusammensetzung {(Rb(1;2)@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(1;2)(OCH₃)₅]} ausbilden.

Die Ammoniakmoleküle wechselwirken nicht mit den Kationen, sondern bilden lediglich Wasserstoffbrückenbindungen aus, die auch von PLATON angezeigt werden. Basierend auf den konstruierten N–H-Bindungen wurden ausschließlich N–H⋯N-Brückenbindungen gefunden und nicht wie bereits bei den vorgestellten Ammoniakaten N–H⋯O-Brückenbindungen. Die zugehörigen Donor⋯Akzeptor-Abstände liegen in bekannten Bereichen von 3.183 Å und 3.409 Å. Betrachtet man aber ausgehend von den N-Atomen zusätzlich N⋯O-Abstände bis zu etwa 3.400 Å, so ist festzustellen, dass durchaus N–H⋯O-Brückenbindungen vorliegen. Hierbei handelt es sich um Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniakmolekülen und Sauerstoffatomen beider Anionen. Auf Basis von N⋯O- und N⋯N-Abständen bis zu 3.400 Å und unter Vernachlässigung der konstruierten H-Atome der Ammoniakmoleküle ergibt sich das in Abbildung 51 gezeigte Verknüpfungsmuster. Es bilden sich einerseits isolierte Einheiten von {(Rb(2)@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(2)(OCH₃)₅] · (NH₃)₂} und andererseits Stränge entlang der *a*-Achse mit der Zusammensetzung {(Rb(1)@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(1)(OCH₃)₅] · (NH₃)₄} aus. Ein Strukturausschnitt ist in Abbildung 52 dargestellt. Darin ist zu sehen, dass sich die {(Rb(2)@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(2)(OCH₃)₅] · (NH₃)₂}-Einheiten zwischen den Strängen anordnen.

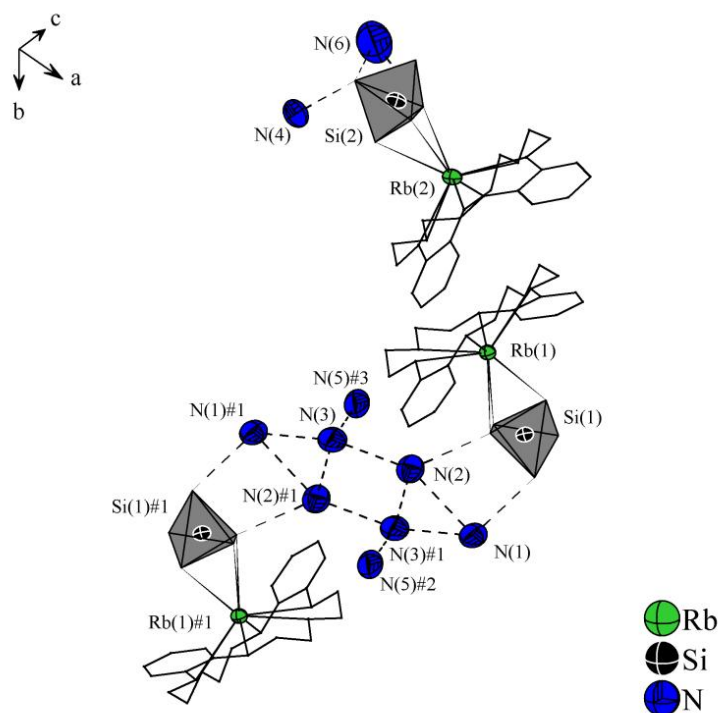


Abbildung 51. Wasserstoffbrückenbindungen basierend auf N···O- und N···N-Abständen bis maximal 3.400 Å; Anionen in Form von Polyedern ohne C-Atome gezeigt; Dibenzo-18-Krone-6-Moleküle in Kugel-Stab-Modell dargestellt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit eingezeichnet; Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1=-x, -y+1, -z, #2=-x, -y, -z, #3=x, y+1, z.

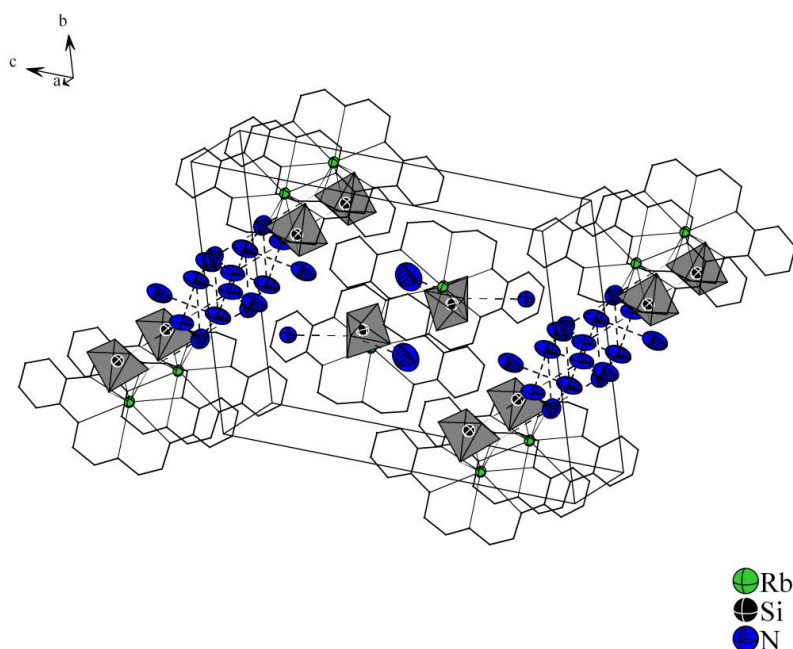


Abbildung 52. Strukturausschnitt unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen; Anionen in Form von Polyedern ohne C-Atome gezeigt; Dibenzo-18-Krone-6-Moleküle in Kugel-Stab-Modell dargestellt; Keine Wasserstoffatome berücksichtigt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit eingezeichnet.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Sowohl für IR- als auch für Raman-Untersuchungen der Titelverbindung konnte ein entsprechendes Spektrum aufgezeichnet werden. In beiden Fällen wurde eine Verschiebung der Si–O-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen beobachtet. Im IR-Spektrum beträgt die Energiedifferenz zur Si–O-Bande im TMOS-Molekül 47 cm⁻¹, im Raman-Spektrum 39 cm⁻¹, was somit die Information aus der Einkristallstrukturanalyse zur Bindungsverlängerung in den Silanatanionen bestätigt. Des Weiteren enthält das IR-Spektrum die breite N–H-Deformationsbande der kristallographisch verschiedenen Ammoniakmoleküle bei etwa 1670 cm⁻¹, wogegen im Raman-Spektrum wiederum die Si–O-Deformationen bei Wellenzahlen kleiner 421 cm⁻¹ zu sehen sind.

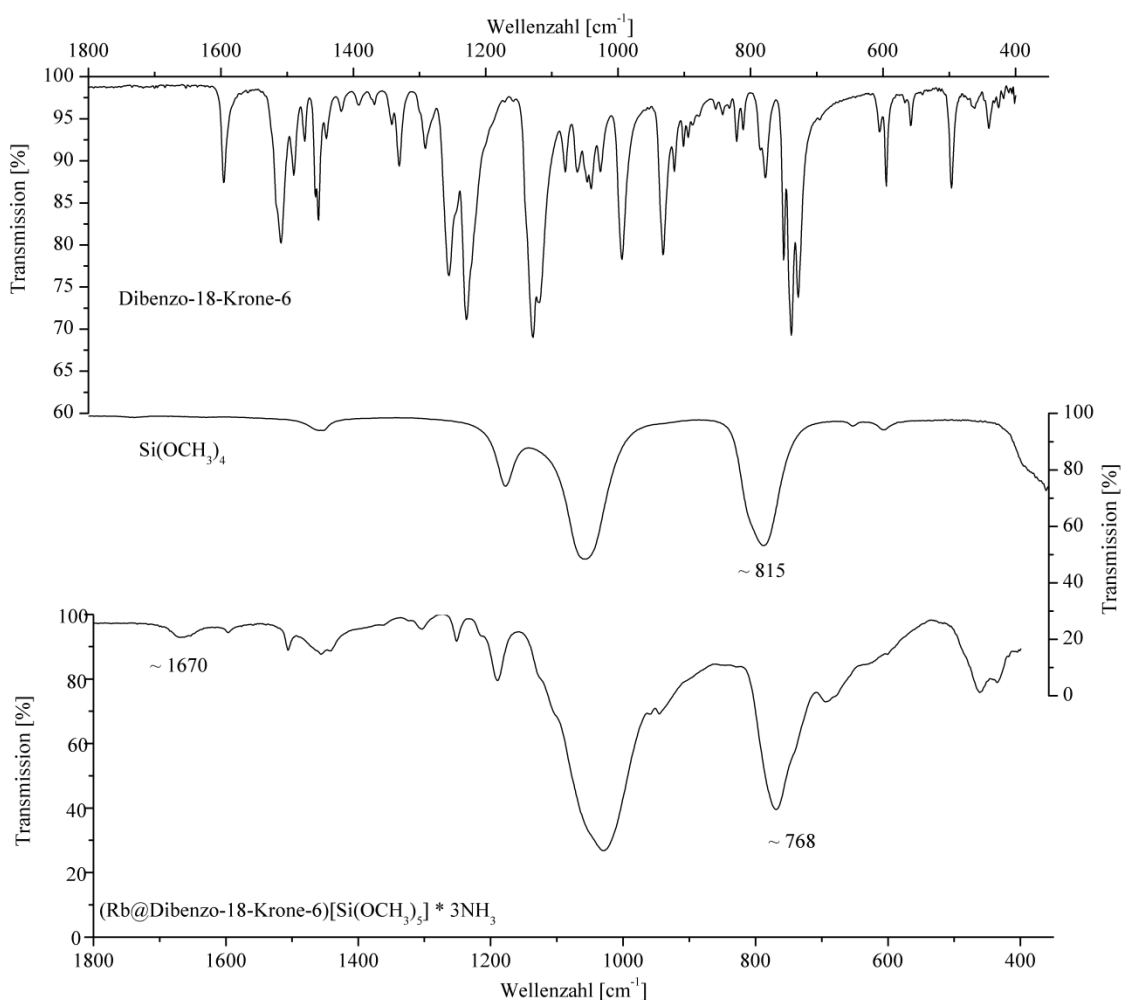


Abbildung 53. IR-Spektrum von (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · 3NH₃.

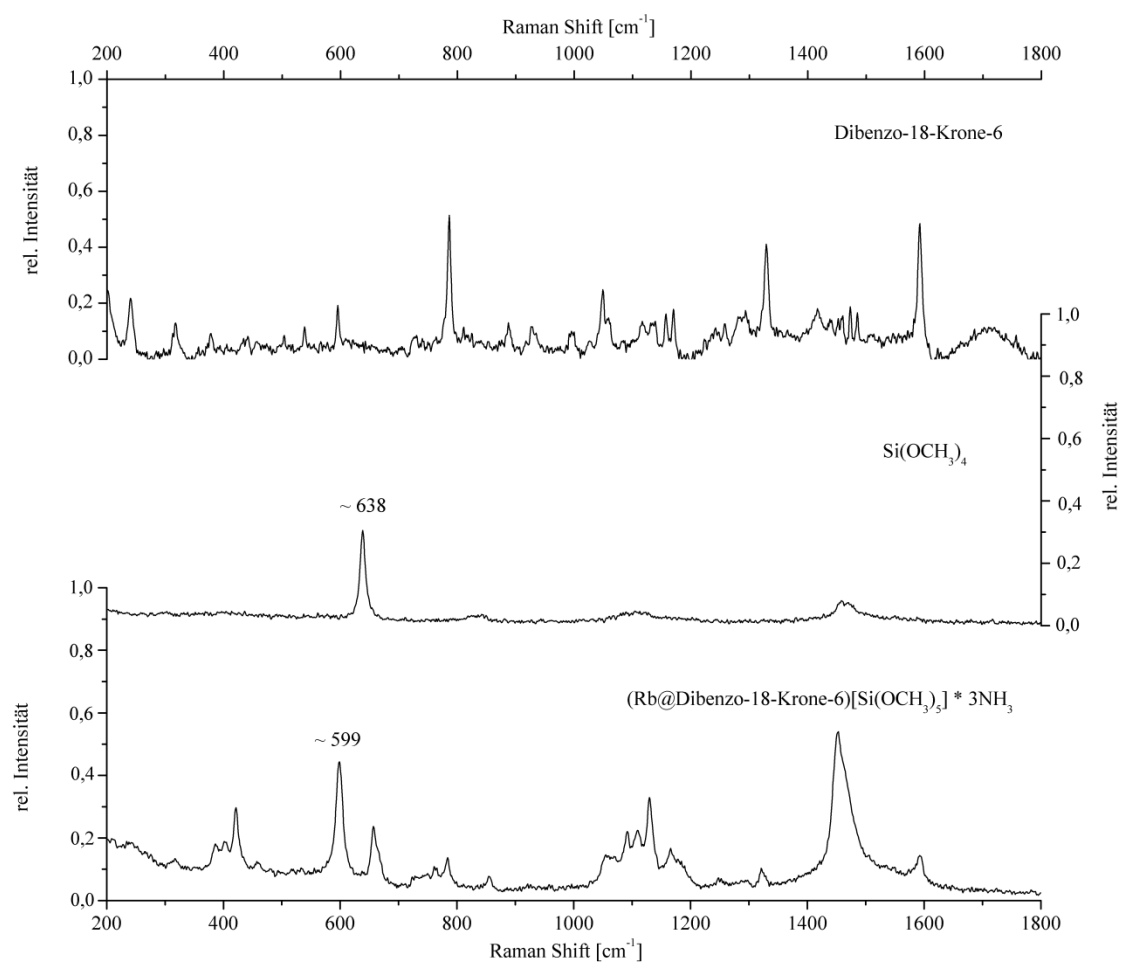


Abbildung 54. Raman-Spektrum von (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · 3NH₃.

3.2.3.3 (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · [Si(OCH₃)₄] · NH₃

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Die Verbindung bildete sich innerhalb von zehn Wochen bei –78 °C in Form farbloser, leicht trüber Kristalle. Als Edukte wurden RbOC(CH₃)₃, 90 mg (0.3 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 und 0.5 mL (3.3 mmol) TMOS verwendet. Rubidium-*tert*-butanolat wurde zunächst aus 86 mg (1.0 mmol) Rb und 0.1 mL (1.0 mmol) *tert*-Butylalkohol in 20 mL NH₃ gewonnen. Nachdem die blaue Lösung entfärbt war, wurde das Lösungsmittel abgedampft und später nach Zugabe der weiteren Eduktverbindungen zurückkondensiert. Einer von wenigen isolierbaren Kristallen konnte am IPDS vermessen werden.

Nach Indizierung einer monoklinen Zelle und Integration der erfassten Reflexe gelang die Strukturlösung mit direkten Methoden in der Raumgruppe $P2_1/n$. In weiteren Verfeinerungsschritten konnten innerhalb der asymmetrischen Einheit ein Rb-, zwei Si-, 15 O-, 29 C- und ein N-Atom auf allgemeinen Lagen gefunden und anisotrop gerechnet werden. Hierbei ergaben sich für die vier Sauerstoffatome des TMOS-Moleküls große anisotrope Auslenkungsparameter, was auf ein fehlerhaftes Strukturmodell vermuten ließ. Durch Einführung geeigneter Splittpositionen konnte die Fehlordnung beschrieben und zu je annähernd 50% verfeinert werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte empirisch mit PLATON. Die Wasserstoffatome des N- und C(5)-Atoms konnten als Maxima der Differenz-fourierkarten entnommen und isotrop verfeinert werden. Die Abstände liegen in den üblichen Bereichen. Die weiteren H-Atome wurden für die CH₃-, CH₂- und CH-Einheiten mit HFIX 137-, HFIX 27- und HFIX 43-Eingaben geometrisch konstruiert. Weiter bestätigte PLATON die Raumgruppe sowie das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen. Die hohe Restelektronendichte befindet sich innerhalb des fehlgeordneten TMOS-Moleküls.

Die Daten zur Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 26 gezeigt.

Tabelle 26. Kristallographische Daten von (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · [Si(OCH₃)₄] · NH₃.

Summenformel	RbSi ₂ O ₁₅ NC ₂₉ H ₅₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	798.4
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	16.239(9)
<i>b</i> [Å]	12.369(3)
<i>c</i> [Å]	21.887(4)
<i>β</i> [°]	110.86(7)
Volumen [Å ³]	4108.2(2)
<i>Z</i>	4
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.324
Dichte [g/cm ³]	1.291
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	1680
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
<i>φ</i> -Bereich [°]	0–293.4
<i>φ</i> -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	11
<i>θ</i> -Bereich [°]	1.92–25.92
Gesamtzahl der Reflexe	46486
Zahl der unabhängigen Reflexe	7934
<i>R</i> _{int}	0.0823
Vollständigkeit gegenüber <i>θ</i> [%]	99.2
Parameter/Restraints	513/0
GooF	0.964
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0671, 0.1915
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0997, 0.2067
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	3.953/–0.520

Strukturbeschreibung

Zentrale Bausteine innerhalb der asymmetrischen Einheit sind das von fünf Methoxygruppen koordinierte Silanatanion und das TMOS-Solvatmolekül. Zum Ladungsausgleich dient ein kationischer [(Rb@Dibenzo-18-Krone-6)(NH₃)]⁺-Komplex.

Die Si–O- und C–O-Abstände im Anion entsprechen den bereits bekannten Werten. Erstere nehmen in äquatorialer Position Werte von 1.680 Å bis 1.696 Å, in axialer 1.734 Å und 1.774 Å an. Letztere liegen im Bereich von 1.391 Å bis 1.415 Å. Der gemittelte O_{aq}–Si(1)–O_{aq}-Winkel liegt bei 120.0°. Ein anderes Bild zeigt der Bindungswinkel zwischen den axial gebundenen O-Atomen. Auffallend ist hierbei, dass der O_{ax}–Si(1)–O_{ax}-Winkel mit 171.6° deutlich kleiner als 180° ist. Daraus ergibt sich eine stärker auftretende geometrische Verzerrung des Anions als bisher beschrieben ($\tau(1)=0.84$). Der mittlere Si–O-Abstand im TMOS-Molekül berechnet sich zu 1.623 Å und entspricht nahezu den theoretisch berechneten^[64] und experimentellen^[65] Daten von 1.646 Å und 1.613 Å. Wegen der Fehlordnung der Sauerstoffatome der Methoxygruppen zeigen die dazugehörigen O–C-Bindungslängen eine große Abweichung voneinander. Diese liegen im Bereich von 1.417 Å bis 1.580 Å.

Im [(Rb@Dibenzo-18-Krone-6)(NH₃)]⁺-Komplex wird das Kation von sechs O-Atomen des Chelatliganden und dem N-Atom des Ammoniakmoleküls koordiniert. Aus der von Sauerstoffatomen aufgespannten Ebene ist das Rb-Ion um 1.187 Å ausgelenkt. Weiter koordinieren nur zwei von fünf O-Atmen des Anions an das Alkalimetall, so dass sich für Rb die Koordinationszahl neun ergibt. Die Atomabstände reichen von 2.800 Å bis 3.169 Å. Das Tetramethoxysilanmolekül geht keinerlei Wechselwirkungen mit anderen Partnern ein. In Abbildung 55 ist die asymmetrische Einheit inklusive den eingezeichneten Wechselwirkungen zwischen dem Kation und den Heteroatomen dargestellt.

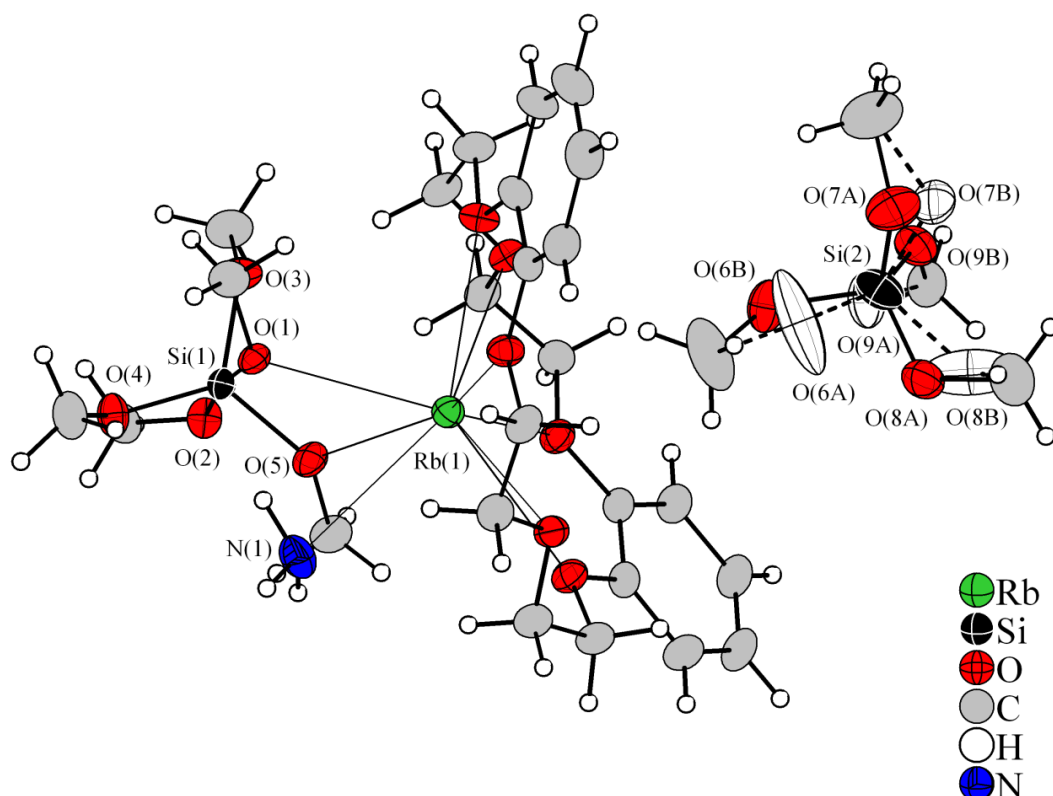


Abbildung 55. Asymmetrische Einheit von $(\text{Rb@Dibenzo-18-Krone-6})[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot [\text{Si}(\text{OCH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$. Alle Ion-Dipol-Interaktionen sowie die Wechselwirkungen zwischen dem Kation und den O-Atomen der Anionen berücksichtigt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; verfeinerte Besetzungen der Splittpositionen: O(6A):O(6B)=45:55%, O(7A):O(7B)=50:50%, O(8A):O(8B)=60:40%, O(9A):O(9B)=49:51%.

Die $\{(\text{Rb@Dibenzo-18-Krone-6})(\text{NH}_3)[\text{Si}(1)(\text{OCH}_3)_5]\}$ -Fragmente werden durch $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Brückenbindungen zu Zickzackketten verknüpft. Das Ammoniakmolekül bildet in seiner Funktion als Donor drei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Ausgehend von der $\text{N}(1)\text{--H}(1\text{D})$ -Donoreinheit wird eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zum $\text{O}(1)$ - und $\text{O}(5)$ -Atom gebildet. Die Proton \cdots Akzeptor-Abstände betragen 2.232 Å und 2.560 Å und sind um 14% bzw. 2% gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien verkürzt. Die eingeschlossenen Winkel nehmen die Werte 153.1° bzw. 111.0° an. Des Weiteren existiert eine H-Brückenbindung vom $\text{H}(1\text{F})$ -Atom zum $\text{O}(4)\#1$ -Akzeptoratom. Mit 2.530 Å ist der Abstand nur um knapp 3% gegenüber den van-der-Waals-Radien verkürzt. Allerdings beträgt der Winkel 164.9°. Zusammenfassend lassen zwei der drei Wasserstoffbrückenbindungen

nach *Jeffrey* als mäßig stark einstufen. In Abbildung 56*i* und 56*ii* sind die Wasserstoffbrückenbindungen und die entlang zur *a*-Achse ausgebildeten $\frac{1}{\infty}$ {[Rb@Dibenzo-18-Krone-6)(NH₃)] [Si(1)(OCH₃)₅]}-Zickzackketten dargestellt.

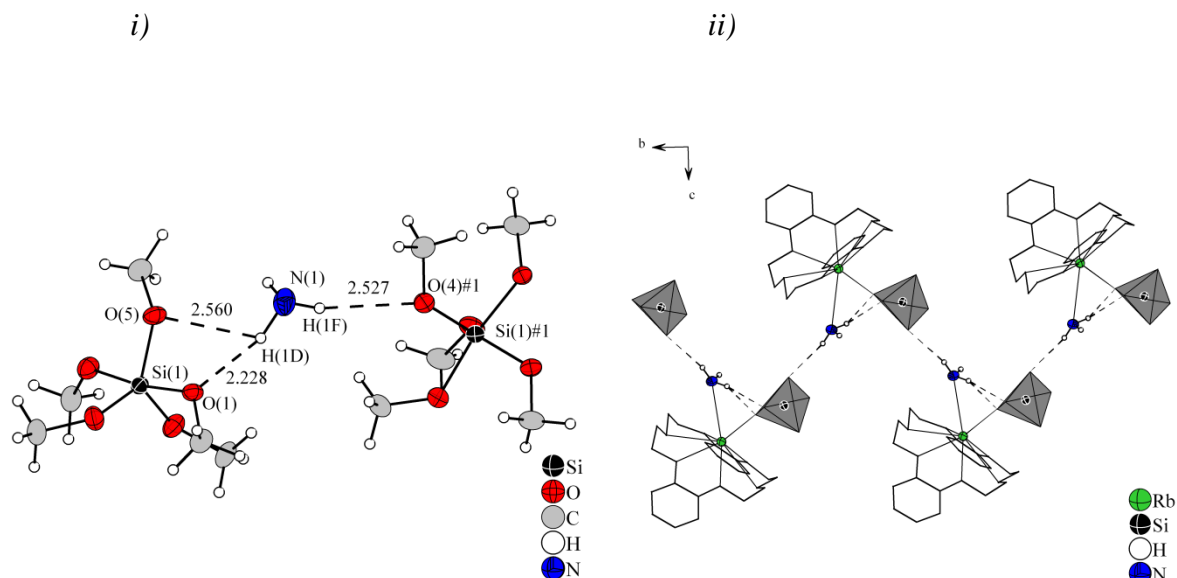


Abbildung 56. Wasserstoffbrückenbindungen und daraus resultierende eindimensionale Ketten entlang der *b*-Achse in (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · [Si(OCH₃)₄] · NH₃:

- i) Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1=−*x*+0.5, *y*+0.5, −*z*+0.5;
- ii) Silanationen in Polyederform ohne C- und H-Atome gezeigt; Dibenzo-18-Krone-6-Moleküle ohne Wasserstoffatome in Kugel-Stab-Modell abgebildet;

Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 27. Wasserstoffbrückenbindungen in (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · [Si(OCH₃)₄] · NH₃; Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1=−*x*+0.5, *y*+0.5, −*z*+0.5.

D–H···A	d(D–H) in [Å]	d(H···A) in [Å]	∠D–H···A in [°]	d(D···A) in [Å]
N(1)–H(1D)···O(1)	1.021	2.232	153.1	3.176
N(1)–H(1D)···O(5)	1.021	2.560	111.0	3.076
N(1)–H(1F)···O(4)#1	0.898	2.530	164.9	3.405

Abbildung 57 gibt einen Strukturausschnitt wieder, in dem die Position der Ketten ersichtlich wird. Gleichzeitig kann man erkennen, dass zwischen der Anordnung der Chelatliganden die isolierten TMOS-Moleküle eingelagert sind. Somit zeigt

$(\text{Rb@Dibenzo-18-Krone-6})[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot [\text{Si}(\text{OCH}_3)_4] \cdot \text{NH}_3$ analoge Struktur motive hinsichtlich eingelagerter Komponenten wie $(\text{Rb@Dibenzo-18-Krone-6})[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot 3\text{NH}_3$.

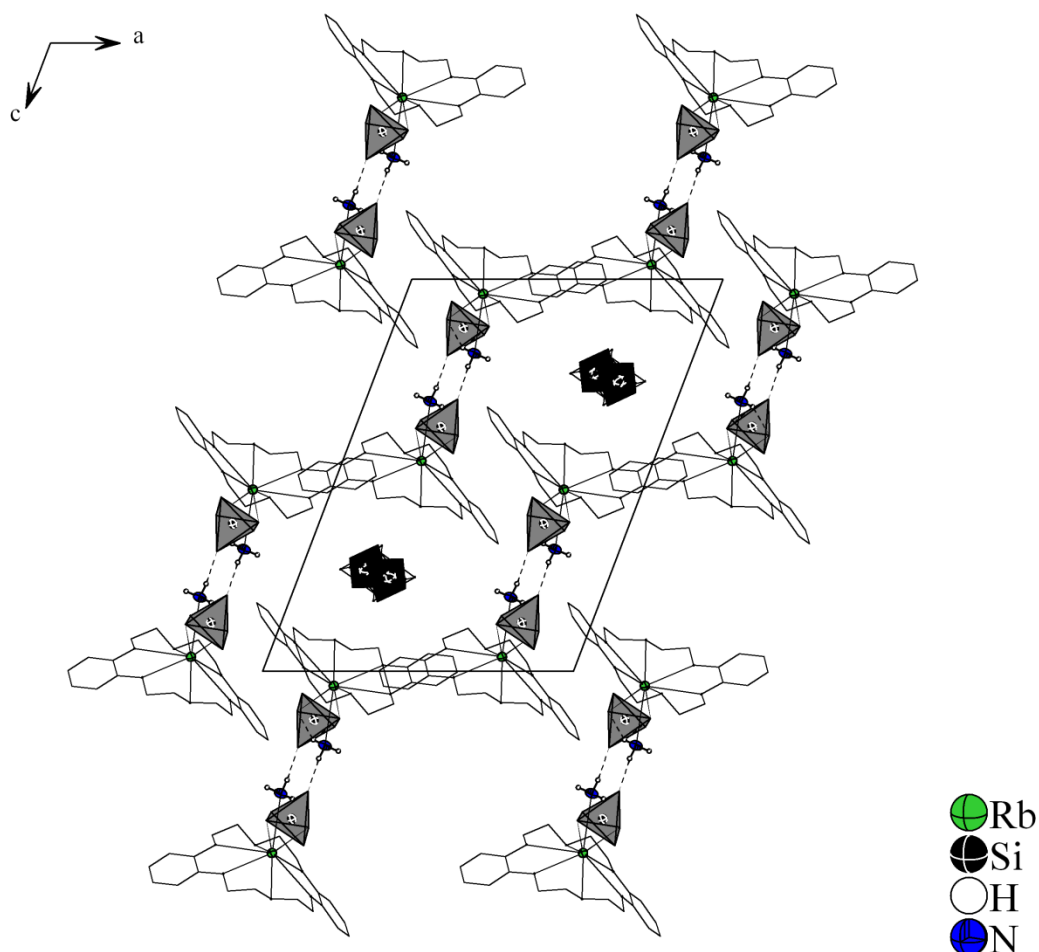


Abbildung 57. Strukturausschnitt mit Projektion in *ac*-Ebene; Silanationen (hellgrau) und TMOS-Moleküle (dunkelgrau/weiß) in Polyederform ohne C- und H-Atome gezeigt; Dibenzo-18-Krone-6-Moleküle ohne Wasserstoffatome in Kugel-Stab-Modell präsentiert; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.2.3.4 $[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})\text{Rb}][\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]_2 \cdot \text{NH}_3$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In einem Schlenkrohr wurden in der Glove-Box 78 mg (0.9 mmol) elementares Rubidium sowie 31 mg (0.1 mmol) 18-Krone-6 eingewogen. Anschließend wurde außerhalb der Glove-Box 0.4 mL (1.0 mmol) Tetraethoxysilan im Argongegenstrom zugegeben, mit etwa 20 mL getrocknetem Ammoniak versetzt und bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach ca. einer Woche war die zunächst blaue Lösung entfärbt. Nach weiteren drei Wochen wurde das Schlenkgefäß für zwei Monate bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Dabei bildeten sich kleine, farblose Kristalle an der Glaswand, von denen später ein geeignetes Exemplar isoliert und am IPDS vermessen wurde.

Die Lösung der Struktur erfolgte unter Verwendung direkter Methoden mit dem Programm SHELXS in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Dabei ergaben sich zunächst die Rubidium- und Siliciumpositionen. In folgenden Verfeinerungsschritten mit SHELXL konnten in der Differenzfouriersynthese die entsprechenden Sauerstoff- und Kohlenstoffatome der Kronenethermoleküle und der Ethoxygruppen, sowie die Stickstoffatome des Kristallammoniakmoleküls lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurden Absorptionseffekte nach Optimierung der Kristallgestalt (X-SHAPE) mit dem Programm X-RED numerisch korrigiert. Aus der Differenzfouriersynthese waren alle Wasserstoffatome an den C- und N-Atomen (außer an C(2), C(3), C(5), C(6), C(8), C(16), C(18) und C(20)) lokalisierbar. Zur Erzeugung der H-Atome an den aufgeführten C-Atomen wurden geeignete Reitermodelle wie HFIX 27 für CH_2 -Gruppen und HFIX 137 für endständige Methylgruppen genutzt und isotrop verfeinert. Sämtliche Atome liegen auf der allgemeinen Lage $2i$. Die Überprüfung des verfeinerten Strukturmodells auf übersehene Symmetrieelemente mit ADDSYM (PLATON) verlief negativ. Mit CALC-HBOND wurde auf vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen getestet.

Die Tabelle 28 zeigt die Kenndaten zur Strukturlösung des Ammoniakats.

Tabelle 28. Kristalldaten von [(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH₂CH₃)₅]₂ · NH₃.

Summenformel	Rb ₂ Si ₂ NO ₁₆ C ₃₂ H ₇₇
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	959.1
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	10.516(2)
<i>b</i> [Å]	14.640(3)
<i>c</i> [Å]	16.443(3)
α [°]	107.92(3)
β [°]	91.76(3)
γ [°]	90.44(3)
Volumen [Å ³]	2407.1(8)
<i>Z</i>	2
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	2.142
Dichte [g/cm ³]	1.323
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	1012
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–313
φ -Inkrement [°]	1.0
Belichtungszeit [min]	9
θ -Bereich [°]	1.94–25.48
Gesamtzahl der Reflexe	28633
Zahl der unabhängigen Reflexe	8343
<i>R</i> _{int}	0.1359
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	93.3
Parameter/Restraints	706/0
GooF	0.904
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0688, 0.1661
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1052, 0.1828
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.837/–0.900

Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle enthält die doppelte asymmetrische Einheit, welche genau eine Formeleinheit der Verbindung beinhaltet. Als charakteristische anionische Bausteine liegen zwei pentakoordinierte Ethoxysilanatanionen vor. Des Weiteren vervollständigen zwei Rb-Atome, ein 18-Krone-6-Molekül und das NH_3 -Molekül die asymmetrische Einheit.

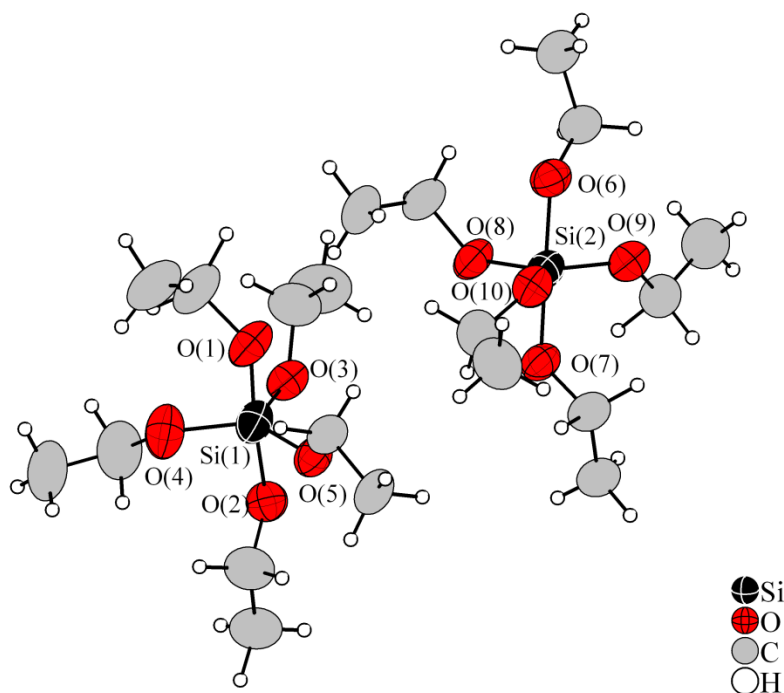


Abbildung 58. Kristallographisch verschiedene Silanatanionen in der asymmetrischen Einheit; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Tabelle 29. Si–O–Abstände und O–Si–O-Winkel innerhalb der Anionen.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]	τ -Werte
Si(1)–O(1)	1.735(6)	O(1)–Si(1)–O(2)	174.9(3)	$\tau(1)=0.86$
Si(1)–O(2)	1.764(5)	O(3)–Si(1)–O(4)	117.9(3)	
Si(1)–O(3)	1.695(5)	O(3)–Si(1)–O(5)	118.5(3)	
Si(1)–O(4)	1.680(6)	O(4)–Si(1)–O(5)	123.4(3)	
Si(1)–O(5)	1.694(5)			
Si(2)–O(6)	1.775(5)	O(6)–Si(2)–O(7)	178.7(2)	$\tau(2)=0.97$
Si(2)–O(7)	1.770(5)	O(8)–Si(2)–O(9)	120.0(3)	
Si(2)–O(8)	1.682(5)	O(8)–Si(2)–O(10)	119.6(3)	
Si(2)–O(9)	1.696(5)	O(9)–Si(2)–O(10)	120.4(3)	
Si(2)–O(10)	1.701(5)			

Wie obige Tabelle zeigt, liegen sowohl die Si–O-Abstände als auch die dazugehörigen Winkel im ähnlichen Bereich wie in $\text{Na}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$ und $\text{Cs}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]$. Analoges gilt für die O–C- und C–C-Bindungen. Erstere liegen im Bereich von 1.403 Å bis 1.441 Å, letztere von 1.457 Å bis 1.530 Å. Weiter wird aus Tabelle 29 ersichtlich, dass beide Anionen analog zu $\text{Cs}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]$ ein unterschiedliches Maß an Verzerrung aufweisen.

Beide symmetrieunabhängigen Rubidiumkationen unterscheiden sich bezüglich ihrer Koordinationssphäre. Während Rb(1) von insgesamt acht Ethoxysauerstoffatomen von drei Silanatanionen koordiniert wird, enthält die Koordinationssphäre vom Rb(2)-Kation die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers (0.967 Å aus der Ebene herausgedrückt), drei Sauerstoffatome eines Anions und das Stickstoffatom des Ammoniakmoleküls. Alle Abstände liegen innerhalb bekannter Bereiche (Rb–O: 2.790–3.397 Å, Rb–N: 4.081 Å). Die Koordinationssphäre der anionischen Sauerstoffatome enthält, mit Ausnahme von O(4), zuzüglich zu den ausgebildeten kovalenten Bindungen Rb(1)- und Rb(2)-Atome.

Das Ammoniakmolekül N(1) bildet als Donor nur eine Wasserstoffbrückenbindung zum O(6)-Atom aus. Der H⋯O(6)-Abstand beträgt 2.424 Å und ist um ca. 7% gegenüber dem van-der-Waals-Kriterium verkürzt. Der Winkel $\angle \text{N(1)}\text{--H(1A)}\cdots\text{O(6)}$ beläuft sich auf 147.3°. Demnach lässt sich diese Wasserstoffbrückenbindung nach *Jeffrey* als mäßig stark charakterisieren.

Berücksichtigt man nun alle Interaktionen zwischen den Kationen und den negativ geladenen Silanationen sowie die Wasserstoffbrückenbindung, so resultieren diskrete, elektroneutrale $\{[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})_2\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_2][\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]_4\}$ -Einheiten, die der doppelten Formeleinheit entsprechen (siehe Abbildung 59).

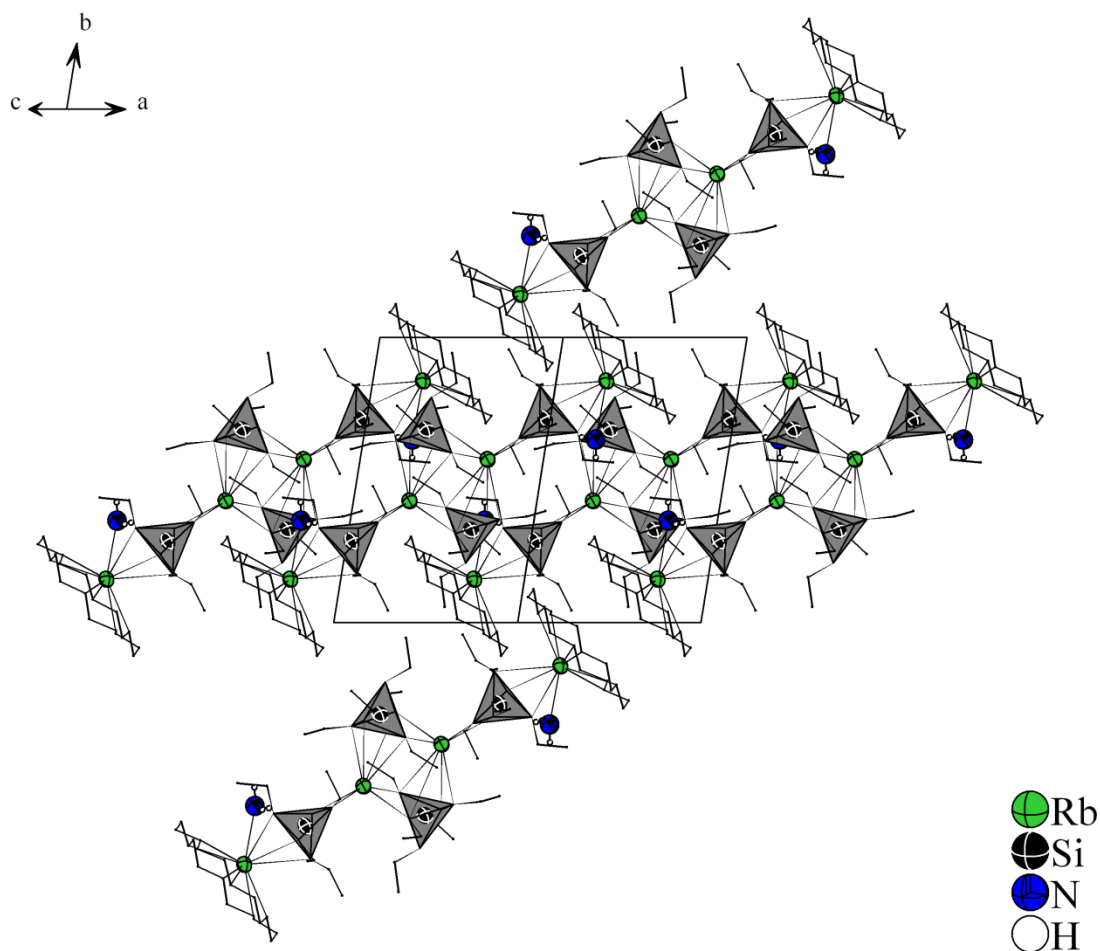


Abbildung 59. Darstellung der nicht verknüpften, elektroneutralen Einheiten von $\{[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})_2\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_2][\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]_4\}$ in (101)-Richtung; 18-Krone-6-Moleküle und Ethoxygruppen in Kugel-Stab-Modell gezeichnet; nur Ammoniakmoleküle mit H-Atomen versehen; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.2.3.5 $[(\text{Cs}@2.2.2\text{-crypt})\text{Cs}][\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]_2 \cdot 2.5\text{NH}_3$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Für die Darstellung der Verbindung wurden 141 mg (1.1 mmol) Cäsium und 65 mg (0.2 mmol) 2.2.2-crypt im Handschuhkasten eingewogen, mit 0.4 mL (1.5 mmol) TEOS versetzt und 20 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Woche Lagerung bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ war die anfangs blaue Lösung entfärbt. Binnen der nächsten fünf Wochen waren sehr viele farblose Kristalle gewachsen, von denen einer röntgenographisch charakterisiert wurde.

Die Indizierung der erfassten Reflexe lieferte eine triklinische Zelle. Aufgrund des Vorhandenseins eines Inversionszentrums kam nur die Raumgruppe $P\bar{1}$ in Frage. Die Strukturlösung mit SHELXS und anschließende Verfeinerung mit SHELXL lieferte zwei Cäsium-, zwei Silicium-, 16 Sauerstoff-, 38 Kohlenstoff- und fünf Stickstoffatome auf der allgemeinen Lage $2i$. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die hohen Auslenkungsparameter eines endständigen C-Atoms konnten mit Hilfe eines Fehlordnungsmodells beschrieben werden. Es gelang die Splittpositionen zu 42% und 58% zu verfeinern. Die hohen Auslenkungsparameter des N(3)-Atoms deuteten aufgrund der Position innerhalb der Elementarzelle auf eine Fehlordnung um das Inversionszentrum hin. Diese Annahme wurde durch eine annähernd 50%ige Besetzung des Stickstoffatoms bei der freien Verfeinerung bestätigt. Die Wasserstoffatome am N(1)-, N(3)- und C(18A/18B) wurden mit Hilfe eines geeigneten Reitermodells (HFIX 137) geometrisch konstruiert. Die weiteren Wasserstoffatome wurden als Maxima aus den Differenzfourierkarten entnommen und isotrop verfeinert. Mit PLATON wurden Symmetrie und Existenz von H-Brückenbindungen bestätigt.

Tabelle 30 enthält die Daten zur röntgenographischen Charakterisierung.

Tabelle 30. Röntgenographische Daten zur Strukturanalyse.

Summenformel	$\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{N}_{4.5}\text{O}_{16}\text{C}_{38}\text{H}_{95}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1193.2
Kristallgröße [mm]	$0.1\times 0.1\times 0.1$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	
a [Å]	9.245(18)
b [Å]	18.075(4)
c [Å]	19.201(4)
α [°]	111.73(3)
β [°]	99.99(3)
γ [°]	97.40(3)
Volumen [Å ³]	2869.3(10)
Z	2
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	1.372
Dichte [g/cm ³]	1.381
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	1241
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ - Bereich [°]	0–360
φ - Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	3
θ - Bereich [°]	2.02–25.47
Gesamtzahl der Reflexe	39162
Zahl der unabhängigen Reflexe	9940
R_{int}	0.0419
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	93.3
Parameter/Restraints	912/0
GooF	0.968
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0223, 0.0515
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0298, 0.0551
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.710/–0.540

Strukturbeschreibung

Beide in der asymmetrischen Einheit enthaltenen kristallographisch verschiedenen Silanatanionen zeigen analoge Werte bezüglich ihrer Geometrie. Die Si–O-, O–C-, C–C-Bindungslängen, der O–Si–O-Winkel und τ -Werte unterscheiden sich wenig von denen in [(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH₂CH₃)₅]₂ · NH₃. Aus diesem Grund werden sie nicht weiter diskutiert. Die Si–O-Bindungslängen und O–Si–O-Winkel sind aus Tabelle 31 zu entnehmen. Mit Ausnahme vom O(4)- und O(10)-Atom stehen alle Sauerstoffatome der Ethoxygruppen mit mindestens einem Cs-Kation in Kontakt.

Tabelle 31. Si–O-Abstände und O–Si–O-Winkel innerhalb der Anionen.

Atome	Abstand in [Å]	Atome	Winkel in [°]	τ -Werte
Si(1)–O(1)	1.746(17)	O(1)–Si(1)–O(2)	174.6(9)	$\tau(1)=0.88$
Si(1)–O(2)	1.772(17)	O(3)–Si(1)–O(4)	117.6(10)	
Si(1)–O(3)	1.692(2)	O(3)–Si(1)–O(5)	120.5(10)	
Si(1)–O(4)	1.692(2)	O(4)–Si(1)–O(5)	121.9(10)	
Si(1)–O(5)	1.697(2)			
Si(2)–O(6)	1.783(17)	O(6)–Si(2)–O(7)	178.1(9)	$\tau(2)=0.94$
Si(2)–O(7)	1.772(17)	O(8)–Si(2)–O(9)	116.9(9)	
Si(2)–O(8)	1.686(19)	O(8)–Si(2)–O(10)	121.3(10)	
Si(2)–O(9)	1.699(19)	O(9)–Si(2)–O(10)	121.7(10)	
Si(2)–O(10)	1.682(18)			

Wie der Summenformel zu entnehmen ist, kompensieren ein Cs-Kation und ein kationischer [(Cs@2.2.2-crypt)]⁺-Komplex die negativen Ladungen der Anionen. Unter Berücksichtigung der Cs–O-Abstände von 2.981 Å bis 4.164 Å und Cs–N-Abstände von 3.332 Å bis 3.355 Å resultieren für Cs(1) und Cs(2) die Koordinationszahlen sieben und neun. Die koordinative Umgebung von Cs(1) besteht ausschließlich aus O-Atomen von drei Silanatanionen. Neben den Kontakten zu den Heteroatomen des Chelatliganden sind an Cs(2) zwei O-Atome des Si(2)-Anions und das N(2)-Ammoniakmolekül gebunden. Vom Zentrum des 2.2.2-crypt-Liganden ist das Kation 1.048 Å entfernt. Hieraus lassen sich neutrale, diskrete Einheiten von {[(Cs@2.2.2-crypt)₂(NH₃)₂Cs₂][Si(OCH₂CH₃)₅]₄} formulieren, wie sie beispielsweise in [(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH₂CH₃)₅]₂ · NH₃ vorliegen. Das Ammoniakmolekül N(2)H₃ bildet innerhalb der elektroneutralen Fragmente als Donor eine H-Brückenbindung zum O(7)-Atom aus. Der H(2C)···O(7)-Abstand ist mit 2.185 Å knapp 17% kürzer

als die Summe der van-der-Waals-Radien (2.61 Å). Der N(2)–H(2C)⋯O(7)-Winkel beträgt 167.0°. Somit kann man diese Wasserstoffbrückenbindung als mäßig stark einstufen. Die weiteren Ammoniakmoleküle N(1)H₃ und N(3)H₃ bilden sowohl untereinander als auch zum O(4)- und O(16)-Atom eine H-Brückenbindung aus. Daraufhin entsteht ein Verknüpfungsmuster der oben beschriebenen Fragmente zu einem dreidimensionalen Raumnetz.

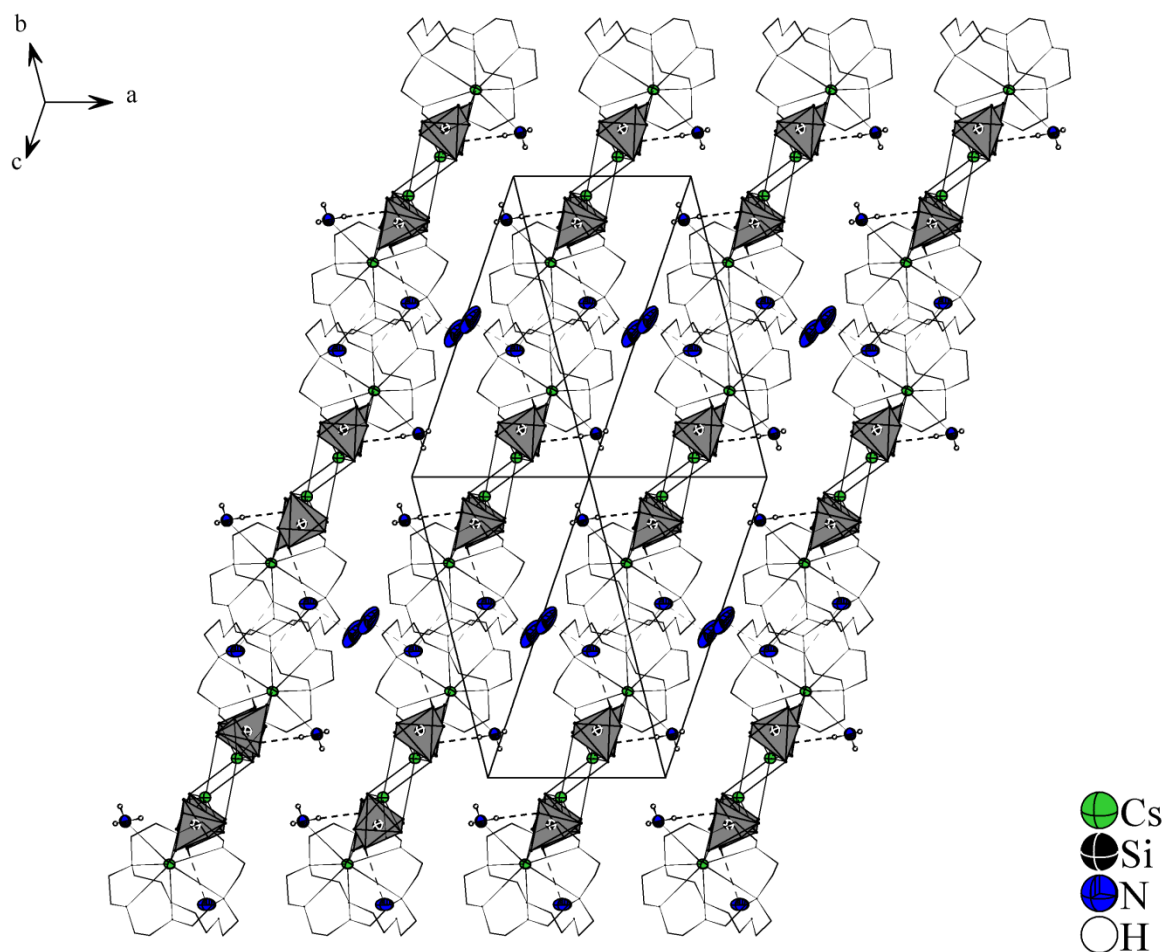


Abbildung 60. Netzwerkstruktur resultierend aus Cs–O-/N-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen; H-Brückenbindungen ausgehend von N(1) und N(3)-Donoratomen nur anhand N⋯N- und N⋯O-Abständen dargestellt; 2.2.2-crypt-Moleküle in Kugel-Stab-Modell ohne H-Atome eingezeichnet; Silanationen in Form von Polyederdarstellung ohne C- und H-Atome gewählt; Präsentation der Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden eine Vielzahl von pentakoordinierten Silanatverbindungen mit Si–O₅-Einheiten vorgestellt, deren Stabilität nicht auf chelatisierenden Dialkohol- oder Carbonsäurederivatligenanden beruht. Ein kurzer Überblick ist nochmal in Tabelle 32 gegeben.

Tabelle 32. Übersicht von röntgenographisch charakterisierten Silanatverbindungen mit den jeweiligen Winkel-Struktur-Parametern.

Verbindungen ohne Chelatliganden	τ -Wert	Verbindungen mit Chelatliganden	τ -Wert
K[Si(OCH ₃) ₅]	0.95, 0.94	[(K@18-Krone-6)K][Si(OCH ₃) ₅] ₂ · NH ₃	0.95, 0.88
K[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃	0.96, 0.94, 0.92	[(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH ₃) ₅] ₂ · NH ₃	0.95, 0.89
Rb[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃	0.96, 0.91	(Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH ₃) ₅] · 3NH ₃	0.93, 0.93
Cs[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃	0.95, 0.92	(Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH ₃) ₅] · [Si(OCH ₃) ₄] · NH ₃	0.84
Na[Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] · NH ₃	0.92, 0.91	[(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] ₂ · NH ₃	0.97, 0.86
Cs[Si(OCH ₂ CH ₃) ₅]	0.93, 0.90	[(Cs@2.2.2-crypt)Cs][Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] ₂ · 2.5NH ₃	0.94, 0.88
K[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅] · 2NH ₃	0.87, 0.83		

Je nach Wahl des eingesetzten Edukts und dem damit verbundenen sterischen Anspruch der Substituenten ließen sich im Falle der Methoxysubstituenten die bisher meisten Verbindungen isolieren und charakterisieren. Verbindungen mit längerkettigen oder sterisch anspruchsvolleren Liganden bevorzugen andere Reaktionen in Lösung, wie nachfolgend dargestellt wird. Allen Spezies ist eine mehr oder weniger stark verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie gemeinsam. Der Grad der Verzerrung ist zunächst auf den sterischen Anspruch der Alkoxygruppen sowie weiter auf die elektrostatischen Interaktionen der anionischen Heteroatome mit den kationischen Einheiten zurückzuführen. Die Abweichung von der idealen Geometrie ist in den Silanaten (Tabelle 32) deutlich geringer als in den literaturbekannten Si-Derivaten von Tabelle 4 und 5, die Chelatliganden zur Stabilisierung des Si–O₅-Gerüsts enthalten. Als zentrale Struktur motive konnte die Bildung von Ketten, Schichten oder Netzwerken unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen zwischen den Atomen beobachtet werden. In Verbindungen mit großen kationischen Komplexen war die Struktur von der Ausbildung elektroneutraler und abgeschlossener, teilweise auch untereinander verknüpften Einheiten geprägt.

Zuzüglich zu den spektroskopischen Informationen bezüglich der Si–O-Streckschwingungen zeigten die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, dass auch nach dem Entfernen des Ammoniaks aus dem Strukturgerüst, die Verbindungen weiter stabil und unter Schutzgas aufzubewahren sind.

Leider war eine Detektion eines ^{29}Si -NMR-Signals für fünffachkoordinierte Silanatverbindungen in den Lösungsmitteln flüssiges Ammoniak, Toluol oder Tetrahydrofuran-/Dichlormethanmischungen nicht möglich.

3.3 Alkalimetallverbindungen von monomeren und dimeren Alkoxysilylamidderivaten

3.3.1 Einführung

In den letzten 50 Jahren haben Silicium-Stickstoff-Derivate aufgrund ihrer Reaktivität eine enorme Bedeutung als Bausteine für Polymerverbindungen und Werkstoffmaterialien erreicht. In sehr vielen Publikationen wurde über die Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen dieser präkeramischen Stoffe berichtet. Außerdem existieren ebenso viele Übersichtsartikel, welche die Weiterverarbeitung zu Keramiken beschreiben. Zwei neuere Übersichtsartikel, die ausführlich zu diesen Themen Stellung beziehen, wurden 2000^[70] und 2010^[71] veröffentlicht.

Erstmals wurde 1968 von *Krüger und Rochow*^[72] die Synthese von Polysilazanen beschrieben. Durch Ammonolyse von Chlorsilanen stellten sie Cyclosilazane her, die dann bei hohen Temperaturen polymerisierten. Basis für dieses Verfahren war die *Müller-Rochow-Synthese*^[1] von Chlorsilanen. Bis heute stellen sowohl Ammonolyse und Aminolyse von Chlorsilanen die wichtigsten Verfahren zur Generierung von Silazanen dar. Abbildung 61 zeigt schematisch die Darstellung von Disilazanen^[73]. Ein Nachteil dieser Reaktionen ist die Bildung chloridhaltiger Nebenprodukte, welche in Reinigungsschritten wieder abgetrennt werden müssen. Die im ersten Reaktionsschritt gebildeten Intermediate reagieren aufgrund ihrer geringen Stabilität sofort weiter. Im Allgemeinen wächst die Stabilität der Trisilylamide mit steigendem sterischen Anspruch der Substituenten. Die Reaktionen von Chlorsilanen liefern letztendlich Mischungen aus Oligomeren und Polymeren. Eine Methode zur Synthese halogenfreier Silazane bietet die von *Blum und Laine*^[74] durchgeführte Dehydrokopplungsreaktion von Hydrosilanen und Ammoniak, in welcher ausschließlich Wasserstoff als Nebenkomponente entsteht.

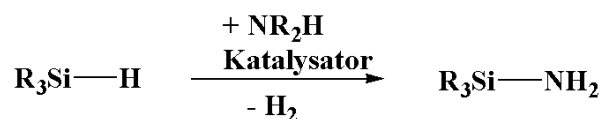
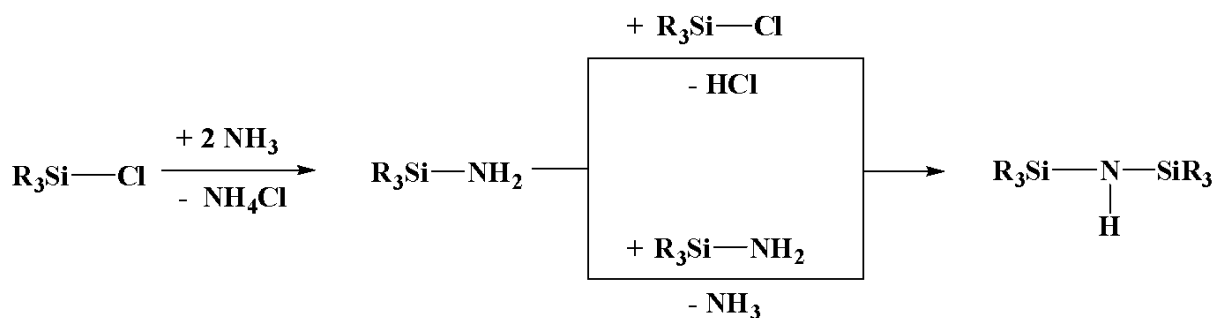


Abbildung 61. Bildung von Disilazanen, oben: nach Ammonolyse von Chlorsilanen, unten: Dehydrokopplungsreaktion von Hydrosilan mit Ammoniak oder Aminen.

Trisilylamide, Bis- und Tris(trisilyl)amide lassen sich allgemein aus der Ammonolyse von monosubstituierten Silanen gewinnen. Wie bereits erwähnt, spielen Substituenteneinflüsse eine wichtige Rolle hinsichtlich der Stabilität von Trisilylamiden. Nur große Liganden verhindern die Kondensationsreaktionen zu dimeren oder trimeren Derivaten. Ein bekannter Vertreter der Silazane ist das Hexamethyldisilazan (HMDS), welches durch die Umsetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ mit NH_3 synthetisierbar ist^[75]. Weitere röntgenographisch charakterisierte Bis(trisilyl)amide sind in Tabelle 33 aufgelistet. Ebenfalls kennt man seit dem letzten Jahrhundert auch alkyl- oder phenylsubstituierte Derivate von $\text{HN}(\text{SiH}_3)_2$, wie beispielsweise $\text{HN}[\text{SiH}(\text{CH}_3)_2]_2$ ^[76] oder $\text{HN}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]_2$ ^[77].

Tabelle 33. Übersicht von einigen literaturbekannten Verbindungen mit Si–N-Bindungen.

Verbindung	mittlerer Si–N–Si-Abstand in [Å]	mittlerer Si–N–Si-Winkel in [°]
HN(SiH ₃) ₂ ^[78]	1.724	127.9
HN(SiCH ₃) ₂ ^[78]	1.735	125.5
Li[N(SiH ₃) ₂] ^[79]	1.729	118.6
Na[N(SiH ₃) ₂] ^[80]	1.690	125.6
K[N(SiCH ₃) ₂] · 2C ₄ H ₈ O ₂ ^[81]	1.640	136.2
α-Si ₃ N ₄ ^[82]	1.743	119.2
β-Si ₃ N ₄ ^[83]	1.732	120.0
MSiO ₂ (NH ₂) ₂ (M=K, Rb, Cs) ^[84]		
KSIO ₂ (NH ₂) ₂	1.767	
RbSiO ₂ (NH ₂) ₂	1.778	
CsSiO ₂ (NH ₂) ₂	1.776	

Bereits 1963 beobachtete *Schmitz-DuMont*^[26] in seinen Untersuchungen von Si(OR)₄ (R=Methyl, Ethyl, Propyl, *iso*-Propyl) in NH₃ die Bildung eines Trialkoxysilylamids, welches aber nicht isoliert werden konnte und unmittelbar zum Bis(trialkoxysilyl)amid weiterreagierte. Diese Spezies konnte laut dem Autor als Kaliumsalz isoliert und mit röntgenographischen Pulvermessungen untersucht werden. Ferner soll ein Überschuss an Amidionen weitere Substitutionsreaktionen am Silazangerüst begünstigen. Allerdings konnten entsprechende Ammonolyseprodukte nicht isoliert werden. Im gleichen Jahr berichteten *Bürger* und *Wannagat* über die Synthese von Alkoxy- und Alkylalkoxydisilazanen^[27]. Diese ließen sich durch Eintropfreaktionen darstellen, in welchen im letzten Reaktionsschritt Ammoniak in eine alkoholische SiCl₄-Lösung geleitet wurde. Im folgenden Jahr publizierten die Autoren den Syntheseweg von Tris(trialkoxysilyl)aminen ausgehend von Bis(trialkoxysilyl)amiden und {[Bis(trialkoxysilyl)](trichlorosilyl)}amin^[28]. Neben der Synthese standen einerseits die Untersuchung von physikalischen Eigenschaften der Verbindungen und andererseits schwingungsspektroskopische Analysen des Si–N–Si-Gerüsts im Fokus von *Bürger* und *Wannagat*.

Nachfolgend werden die im Zuge der Umsetzungen von Si(OR)₄ mit Alkalimetallen oder Alkalimetallhydriden in flüssigem Ammoniak gebildeten und charakterisierten monomeren und dimeren Silylamidderivate vorgestellt.

3.3.2 Alkalimetall-Tri(ethoxy)silylamid mit einem Chelatligand

3.3.2.1 (Rb@18-Krone-6)[HNSi(OCH₂CH₃)₃] · HOCH₂CH₃

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In der Glove-Box wurden 86 mg (1.1 mmol) Rubidiumhydrid und 80 mg (0.3 mmol) sublimierter 18-Krone-6 eingewogen und 20 mL getrocknetes Ammoniak aufkondensiert. Nach einer Woche Lagerung bei –38 °C wurde das Lösungsmittel entfernt, 0.25 mL (1.0 mmol) TEOS im Argongegenstrom zugegeben und anschließend wieder mit 20 mL NH₃ versetzt. Innerhalb von zwölf Wochen waren bei –78 °C viele Kristalle im Schlenkgefäß gewachsen.

Die Indizierung der erfassten Reflexe lieferte ein orthorhombisches Kristallsystem. Unter Verwendung von direkten Methoden wurde die Struktur in der von XPREP vorgeschlagenen Raumgruppe $P2_12_12_1$ gelöst. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde eine Absorptionskorrektur mit PLATON durchgeführt. Die augenscheinliche Fehlordnung eines endständigen C-Atoms konnte mit Hilfe eines Fehlordnungsmodells beschrieben werden. Die Verfeinerung der Splittpositionen ergab ein Besetzungsverhältnis von 61% zu 39%. Die Wasserstoffatome des Chelatliganden und die der meisten Ethoxygruppen konnten aus der Differenzfouriersynthese entnommen und in üblichen Abständen isotrop verfeinert werden. Die H-Atome vom C(1)-, C(2A/B), C(5)- und N(1)-Atom wurden geometrisch konstruiert und frei verfeinert (HFIX 27, HFIX 137, HFIX 43). Das Proton der OH-Gruppe des Solvatmoleküls wurde zwar aus der Differenzfourierkarte entnommen, aber nicht frei verfeinert. ADDSYM bestätigte die Symmetrie, CALC-HBOND zeigte N–H···O- und O–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen an.

Tabelle 34 beinhaltet alle Daten zur Einkristallstrukturanalyse der Titelverbindung.

Tabelle 34. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von (Rb@18-Krone-6)[HNSi(OCH₂CH₃)₃] · HOCH₂CH₃.

Summenformel	RbSiO ₁₀ C ₂₀ NH ₄₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	574.1
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	8.523(17)
<i>b</i> [Å]	13.741(3)
<i>c</i> [Å]	23.894(5)
Volumen [Å ³]	2798.5(10)
<i>Z</i>	4
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	1.860
Dichte [g/cm ³]	1.363
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	1216
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–360
φ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	5
θ -Bereich [°]	2.26–25.48
Gesamtzahl der Reflexe	38216
Zahl der unabhängigen Reflexe	5187
<i>R</i> _{int}	0.1346
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.6
Parameter/Restraints	461/0
GooF	0.869
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0425, 0.0828
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0626, 0.0881
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.560/–0.661

Strukturbeschreibung

Als anionische Komponente liegt in der asymmetrischen Einheit ein bisher strukturell noch nicht charakterisiertes Tri(ethoxy)silylamid vor. Das Si-Atom besitzt die Koordinationszahl vier und wird von drei O-Atomen einzelner Ethoxygruppen und einem N-Atom der Amidgruppe koordiniert. Die genauen Si–O- und Si–N-Abstände sowie die eingeschlossenen Winkel sind Abbildung 62 bzw. Tabelle 35 zu entnehmen. Die mittleren Bindungslängen der Si–O-, O–C- und C–C-Fragmente betragen 1.647 Å, 1.422 Å und 1.493 Å (für die fehlgeordnete Ethylgruppe 1.414 Å) und passen sehr gut zu den Daten für das TEOS- oder TMOS-Molekül. Der Si–N-Abstand ist mit 1.558 Å deutlich kürzer, als die literaturbekannten Si–N-Abstände (siehe Kapitel 3.3.1) und auf den geringen Platzbedarf des Protons zurückzuführen. Die mittleren N(1)–Si–O- und O–Si–O-Winkel berechnen sich zu 114.1° und 104.5°. Letztere sind um mehr als 10° kleiner als im TEOS- oder TMOS-Molekül. Somit lässt sich die Koordinationssphäre des einfach negativ geladenen Anions am besten als gestauchter Tetraeder beschreiben.

Des Weiteren kristallisiert in der Verbindung ein Ethanolmolekül als Solvateinheit mit aus. Die C–O- und C–C-Abstände zeigen keine großen Abweichungen von den bereits erwähnten Werten innerhalb des Anions.

Zum Ladungsausgleich der negativen Ladung dient ein kationischer [(Rb@18-Krone-6)]⁺-Komplex. Das Kation ist 0.721 Å aus der Ebene des Kronenethers herausgerückt. Zusätzlich zu den sechs Sauerstoffatomen des Chelatliganden koordinieren das O(4)-Atom des Solvatmoleküls und das N(1)-Atom des Anions an das Rb(1)-Kation. Alle Abstände sind ebenfalls in Tabelle 35 zu aufgelistet.

Zusammenfassend resultieren abgeschlossene, neutrale Einheiten, die genau einer Formeleinheit bzw. der Zusammensetzung der asymmetrischen Einheit entsprechen, siehe Abbildung 63. Innerhalb solcher Fragmente kommt es zwischen den Heteroatomen der Amidgruppe und dem Solvatkristallmolekül zur Ausbildung von N–H···O- und O–H···N- Wasserstoffbrückenbindungen, welche aber nur eine untergeordnete Rolle spielen.

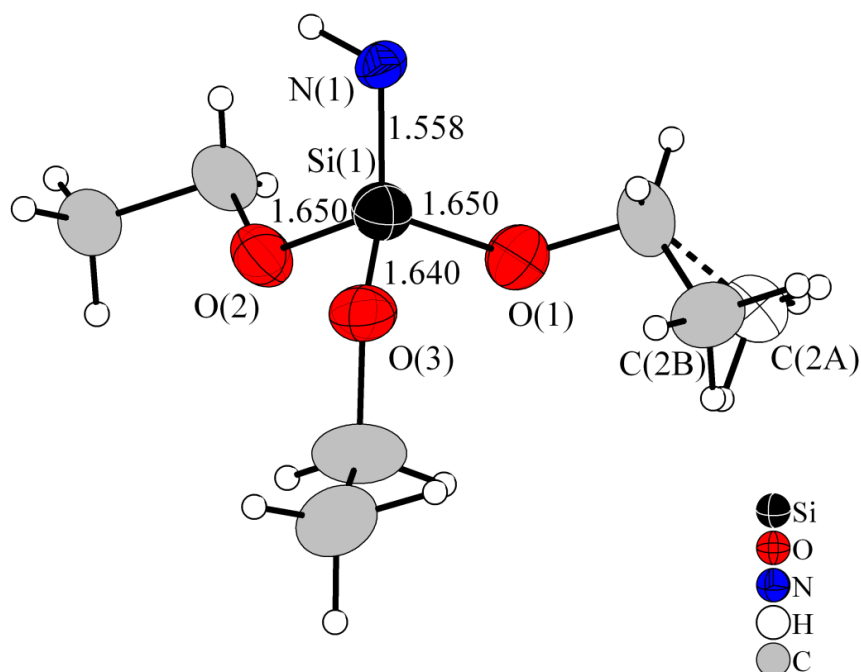


Abbildung 62. Tri(ethoxy)silylamidanion mit Si–O- und Si–N-Abständen in [Å]; C(2A/2B)-Splittpositionen der endständigen Methylgruppe; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

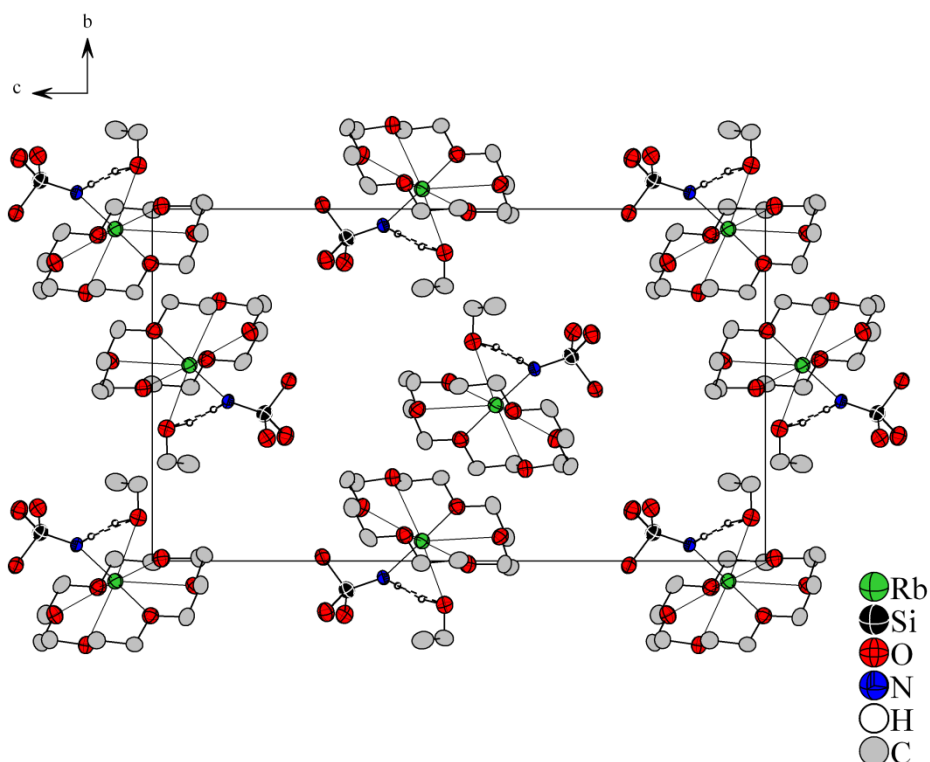


Abbildung 63. Strukturausschnitt von (Rb@18-Krone-6)[HNSi(OCH₂CH₃)₃] · HOCH₂CH₃, projiziert in *bc*-Ebene; nur H-Atome für Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Tabelle 35. Ausgewählte Atomabstände und -winkel.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]	Atome	Abstände in [Å]	Atome	Abstände in [Å]
Si(1)–N(1)	1.558(3)	N(1)–Si(1)–O(1)	115.0(2)	Rb(1)–N(1)	2.742(4)	Rb(1)–O(9)	2.934(3)
Si(1)–O(1)	1.650(4)	N(1)–Si(1)–O(2)	116.9(2)	Rb(1)–O(4)	3.095(4)	Rb(1)–O(10)	3.068(3)
Si(1)–O(2)	1.650(4)	N(1)–Si(1)–O(3)	110.5(2)	Rb(1)–O(5)	2.872(3)		
Si(1)–O(3)	1.640(4)	O(1)–Si(1)–O(2)	103.4(2)	Rb(1)–O(6)	3.029(4)		
		O(1)–Si(1)–O(3)	106.9(2)	Rb(1)–O(7)	2.891(4)		
		O(2)–Si(1)–O(3)	103.1(19)	Rb(1)–O(8)	3.076(3)		

3.3.3 Alkalimetall-[(Dialkoxysilylamin)(Trialkoxysilyl)]amide ohne Chelatliganden

3.3.3.1 $\text{Na}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 1.5\text{NH}_3$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Für die Synthese von $\text{Na}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 1.5\text{NH}_3$ wurden 23 mg (1.0 mmol) Natrium, 25 mg (0.1 mmol) 12-Krone-4 und 0.4 mL (1.3 mmol) Tetra*is*opropoxysilan in ein ausgeheiztes Schlenkrohr eingewogen, 20 mL flüssiges Ammoniak einkondensiert und zunächst vier Monate bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nachdem sich die anfangs blaue Lösung entfärbt hatte, wurde das Schlenkrohr bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach weiteren zwei Monaten waren sehr wenige, zum Teil relative große, farblose Plättchen am Boden gewachsen. Ein geeignet erscheinender Kristall wurde aus der NH_3 -Lösung isoliert, in perfluoriertem Öl zerkleinert und anschließend am IPDS vermessen. Während der Messung kam es zu mehreren Ausfällen (insgesamt acht) des Gerätes, so dass zwar die Struktur gelöst werden konnte, aber die Verfeinerung nur bedingt befriedigende Residualwerte lieferte, wie Tabelle 36 zeigt.

Die Lösung der Struktur gelang unter Verwendung direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Dabei ergaben sich zunächst die Lagen der acht Si- und vier Na-Atome. In folgenden Verfeinerungsschritten mit SHELXL konnten auch die 60 C-, 20 O- und 14 N-Atompositionen gefunden und anisotrop verfeinert werden. Die Fehlordnung von zwölf C-, zwei O- und einem N-Atom konnte nicht aufgelöst werden. Innerhalb der asymmetrischen Einheit wurden die H-Atome an den Kohlenstoffatomen und am N(12)-Atom des Ammoniakmoleküls geometrisch konstruiert (HFIX 43 und 137) und frei verfeinert. Alle weiteren Wasserstoffatome der NH_2 - und NH_3 -Gruppen wurden aus der Differenzfouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert. Alle gefundenen N–H-Abstände liegen in bekannten Bereichen von 0.750 \AA bis 1.118 \AA . Die Richtigkeit der Symmetrie wurde mit ADDSYM überprüft. Des Weiteren konnten unter Verwendung von CALC-HBOND Rückschlüsse auf die Existenz von N–H \cdots O- und N–H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen gewonnen werden.

In Tabelle 36 sind die Kenndaten zur Einkristallstrukturanalyse zusammengefasst.

Tabelle 36. Kenndaten zur Einkristallstrukturanalyse.

Summenformel	$\text{NaSi}_2\text{O}_5\text{C}_{15}\text{N}_{3.5}\text{H}_{41.5}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	430.2
Kristallgröße [mm]	$0.1\times 0.1\times 0.1$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Zellparameter	
a [Å]	43.387(9)
b [Å]	12.810(3)
c [Å]	39.053(8)
β [°]	107.18(3)
Volumen [Å ³]	20737.0(7)
Z	32
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.180
Dichte [g/cm ³]	1.102
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	7520
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–233.1
φ -Inkrement [°]	0.7
Belichtungszeit [min]	7
θ -Bereich [°]	1.91–25.53
Gesamtzahl der Reflexe	82316
Zahl der unabhängigen Reflexe	18495
R_{int}	0.0968
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	95.4
Parameter/Restraints	1088/0
GooF	0.858
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0671, 0.1537
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.1262, 0.1762
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.943/–0.470

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit besteht aus vier Formeleinheiten der Verbindung. Diese enthält ein hier erstmals charakterisiertes $\{[(\text{Diisopropoxysilylamin})(\text{Triisopropoxysilyl})]\text{amid}\}$ -Ion. Zwei der kristallographisch verschiedenen Anionen sind exemplarisch in Abbildung 64 dargestellt. Wie aus der Nomenklatur hervorgeht, verknüpft ein N-Atom das Dialkoxysilylamin- und das Trialkoxysilylfragment miteinander. Das verbrückende Stickstoffatom geht neben den beiden Siliciumatomen keine weiteren Bindungen ein, so dass diesem formal noch eine negative Ladung zugesprochen wird. Alle weiteren Atome weisen eine bekannte Bindungssituation auf, so dass die vier symmetrieunabhängigen Anionen je einfach negativ geladen sind. Die Si–N- und Si–O-Bindungslängen, sowie der Si–N–Si-Winkel sind in der Tabelle 37 zusammengefasst. Alle C–O- und C–C-Abstände liegen in den bekannten Bereichen. Der mittlere Si–N-Abstand der Si–N–Si-Fragmente und der dazugehörige gemittelte Winkel liegen bei 1.645 Å und 139.0° und stimmen nahezu mit denen in $\text{K}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ überein. Der gemittelte Si–N-Abstand der $\text{R}_2(\text{NH}_2)\text{SiN}$ -Fragmente beträgt 1.733 Å und ist somit einerseits circa 0.2 Å größer als in $(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})[\text{HNSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3] \cdot \text{HOCH}_2\text{CH}_3$, andererseits fast identisch mit denen in α -, β - Si_3N_4 oder $\text{MSiO}_2(\text{NH}_2)_2$ (M=K, Rb, Cs)^[82-84]. Die Si–O-Abstände betragen im Mittel 1.651 Å und befinden sich innerhalb bekannter Bereiche. Gegenüber den Si–O-Abständen im TⁱPOS-Molekül^[85] sind sie um fast 0.04 Å vergrößert.

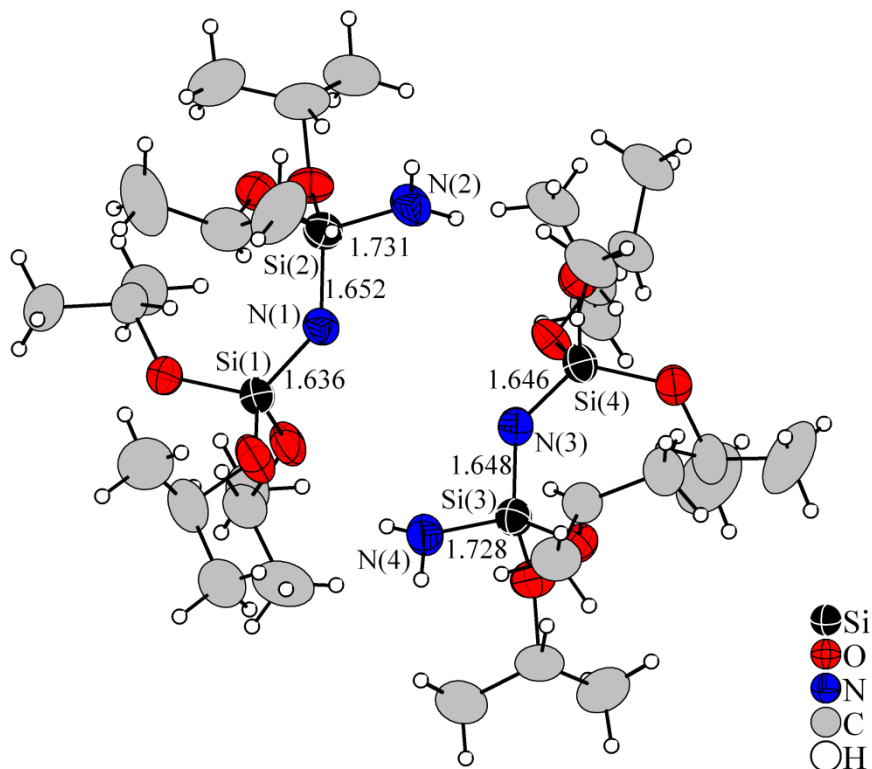


Abbildung 64. Zwei von vier kristallographisch verschiedenen Anionen in $\text{Na}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 1.5\text{NH}_3$ mit angegebenen Si–N-Abständen in Å; alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 37. Si–N- und Si–O-Abstände sowie Si–N–Si-Winkel in den Anionen.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]
Si(1)–N(1)	1.636(3)	Si(5)–N(8)	1.643(4)	Si(1)–N(1)–Si(2)	139.0(2)
Si(1)–O(1)	1.659(3)	Si(5)–O(11)	1.657(4)	Si(3)–N(3)–Si(4)	138.5(2)
Si(1)–O(2)	1.641(3)	Si(5)–O(12)	1.651(4)	Si(5)–N(8)–Si(6)	140.4(2)
Si(1)–O(3)	1.652(3)	Si(5)–O(13)	1.653(3)	Si(7)–N(10)–Si(8)	138.1(2)
Si(2)–N(1)	1.652(3)	Si(6)–N(8)	1.652(4)		
Si(2)–N(2)	1.731(5)	Si(6)–N(9)	1.732(5)		
Si(2)–O(4)	1.656(3)	Si(6)–O(14)	1.648(3)		
Si(2)–O(5)	1.660(3)	Si(6)–O(15)	1.667(3)		
Si(3)–N(3)	1.648(3)	Si(7)–N(10)	1.628(4)		
Si(3)–N(4)	1.728(4)	Si(7)–O(16)	1.647(5)		
Si(3)–O(6)	1.656(3)	Si(7)–O(17)	1.636(4)		
Si(3)–O(7)	1.664(3)	Si(7)–O(18)	1.615(4)		
Si(4)–N(3)	1.646(3)	Si(8)–N(10)	1.641(4)		
Si(4)–O(8)	1.647(3)	Si(8)–N(11)	1.740(6)		
Si(4)–O(9)	1.649(3)	Si(8)–O(19)	1.641(5)		
Si(4)–O(10)	1.661(3)	Si(8)–O(20)	1.662(5)		

Zum Ladungsausgleich der vier negativen Ladungen dienen vier Natriumionen. Zwei von vier Kationen besitzen die Koordinationszahl fünf, die beiden anderen Na-Atome die Koordinationszahl sechs. In Abbildung 65 ist die Koordinationssphäre für Na(3) und Na(4) dargestellt. Analoge Verhältnisse findet man für Na(1) (Koordinationszahl sechs) und Na(2) (Koordinationszahl fünf). Als Koordinationspartner der Kationen dienen die Heteroatome der Anionen und der Ammoniakmoleküle. Na(3) wird von fünf Stickstoffatomen koordiniert. Hierbei handelt es sich um die N-Atome eines NH_3 -Moleküls, sowie zweier R-NH_2 - und Si-N-Si -Bausteine. Na(4) wird von zwei O-Atomen verschiedener Anionen, zwei NH_3 -Molekülen und zwei N-Atomen zweier Si-N-Si -Bausteine koordiniert. Die Na–O-Abstände reichen von 2.412 Å bis 2.437 Å, die Na–N-Abstände von 2.418 Å bis 2.845 Å.

Unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen zwischen den Kationen und Anionen ergeben sich diskrete, neutrale Einheiten, deren Zusammensetzungen der doppelten Formel-einheit entsprechen (Abbildung 65).

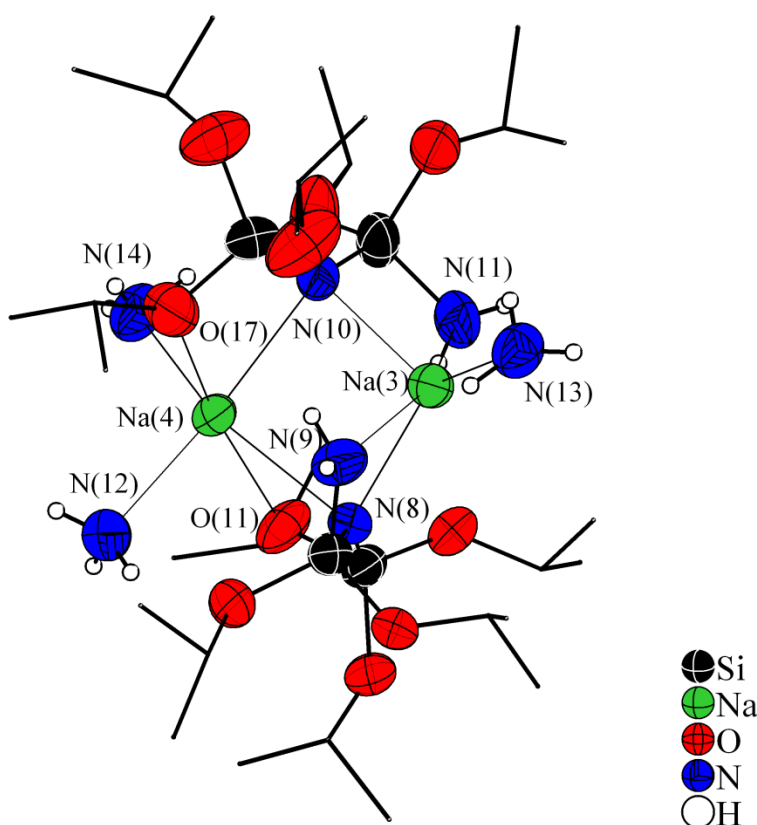


Abbildung 65. Koordinationssphären der Kationen Na(3) und Na(4); C-Atome in Kugel-Stab-Modell dargestellt; nur Stickstoffatome mit Protonen versehen; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Wie bereits erwähnt wurde, liegen innerhalb der Struktur auch Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die Ammoniakmoleküle und Amidgruppen fungieren mit ihren Stickstoffatomen als Donoren, Sauerstoff- und Amidstickstoffatome der Anionen als Akzeptoren. Tabelle 38 dient als Übersicht für alle H-Brückenbindungen. Da die Wasserstoffatome am N(12)-Atom geometrisch konstruiert wurden, blieben diese für die Stärkecharakterisierung unberücksichtigt. Wie Tabelle 38 zeigt, liegen Verkürzungen der $\text{H}\cdots\text{N}$ -Abstände gegenüber dem van-der-Waals-Kriterium bis maximal 18% vor, auch erreichen die $\text{N}-\text{H}\cdots\text{A}$ -Winkel nur einen maximalen Wert von 172.6° , so dass die hier vorliegenden H-Brückenbindungen als schwach bis mäßig stark einzustufen sind. Hervorzuheben sind die in Tabelle 38 kursiv aufgelisteten Wasserstoffbrückenbindungen. Diese sind verantwortlich für das Zustandekommen des Ringsystems, welches in Abbildung 66 zu sehen ist.

Abbildung 67 zeigt einen Strukturausschnitt der Verbindung. Wie unschwer erkennbar ist, liegen abgeschlossene, separierte Ringsysteme vor.

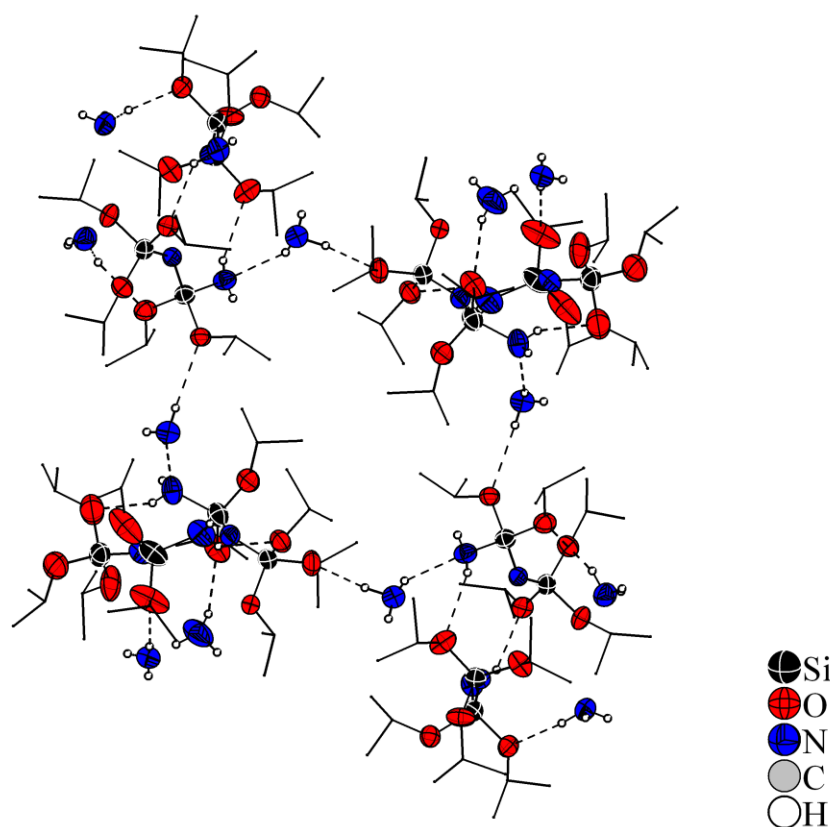


Abbildung 66. Gebildetes, anionisches Ringsystem basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen; Keine Kationen berücksichtigt; C-Atome in Kugel-Stab-Modell gezeigt; nur Stickstoffatome mit Protonen versehen; N- und O-Atome als Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 38. Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Na}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 1.5\text{NH}_3$; Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = $-x, -y, -z$.

D–H···A	d(D–H) in [Å]	d(H···A) in [Å]	∠D–H···A in [°]	d(D···A) in [Å]
N(2)–H(2B)···O(9)	0.964	2.331	143.8	3.161
N(4)–H(4B)···O(3)	0.780	2.543	151.2	3.248
N(5)–H(5C)···O(6)	0.885	2.275	162.1	3.129
N(6)–H(6C)···O(4)	0.998	2.188	172.6	3.181
N(9)–H(9E)···O(16)	0.839	2.657	151.9	3.420
N(11)–H(11B)···O(12)	0.771	2.567	142.2	3.212
N(12)–H(12D)···O(15)	0.910	2.272	151.5	3.103
N(14)–H(14A)···O(19)	1.035	2.135	153.1	3.094
N(7)–H(7D)···O(13)#1	1.114	2.145	173.1	3.254
N(7)–H(7B)···N(4)	0.750	2.525	152.9	3.211
N(13)–H(13B)···N(9)	1.033	2.318	146.5	3.230
N(13)–H(13D)···O(7)	0.862	2.539	157.8	3.353

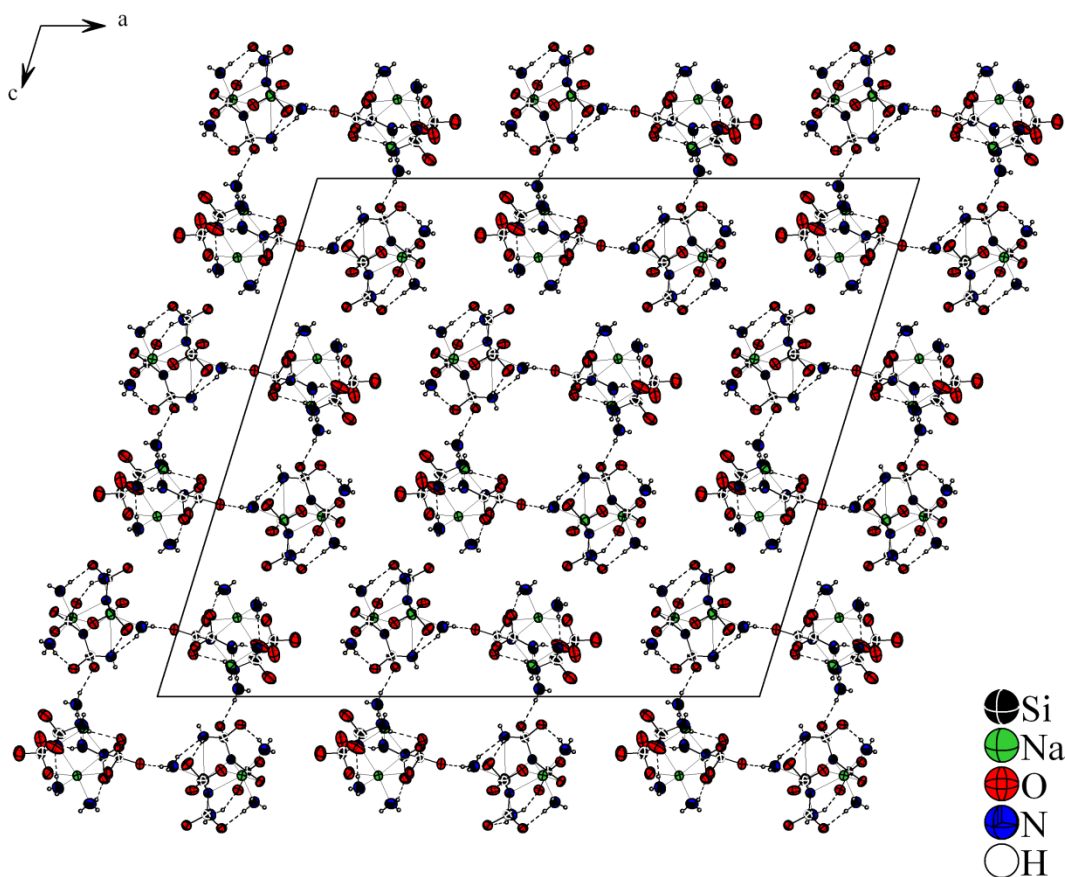


Abbildung 67. Strukturausschnitt mit Projektion in ac -Ebene unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen; Anionen ohne C- und H-Atome dargestellt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit eingezeichnet.

3.3.3.2 *Rb{N[Si₂(OCHCH₃CH₃)₅(NH₂)]} · 0.5NH₃*

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In der Glove-Box wurden 72 mg (0.8 mmol) Rubidium, 50 mg (0.1 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 vorgelegt und im Argongegenstrom mit 0.4 mL (1.3 mmol) TⁱPOS versetzt. Anschließend wurde 20 mL Ammoniak aufkondensiert und das Schlenkrohr bei –38 °C gelagert. Nach drei Monaten konnten mehrere Kristalle aus dem Reaktionsgefäß isoliert werden, von denen einer am IPDS vermessen wurde. Kristalle analoger Zellmetrik wurden ebenfalls aus einem analogen Ansatz mit 40 mg (0.1 mmol) 2.2.2-crypt erhalten.

Die Strukturlösung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit SHELXS, die Verfeinerung mit SHELXL. Nachdem alle „schweren“ Atome (Rb, Si, C, O, N) gefunden und anisotrop verfeinert wurden, konnte eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt werden. Die H-Atome des Ammoniakmoleküls wurden geometrisch konstruiert (HFIX 137), die weiteren H-Atome an C- und N- Atomen aus der Differenzfourierkarte entnommen und isotrop verfeinert. Alle Abstände innerhalb der *Isopropoxygruppen* liegen in ähnlichen Bereichen wie in $\text{Na}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 1.5\text{NH}_3$ oder im TⁱPOS-Molekül. Ein Test auf übersehene Symmetrieeoperationen mittels ADDSYM verlief negativ.

Tabelle 39 enthält die gesammelten Daten zur Einkristallstrukturanalyse.

Tabelle 39 . Daten zur Einkristallstrukturanalyse.

Summenformel	$\text{RbSi}_2\text{C}_{15}\text{O}_5\text{N}_{2.5}\text{H}_{38.5}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	475.6
Kristallgröße [mm]	$0.1\times 0.1\times 0.1$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zellparameter	
a [Å]	10.885(2)
b [Å]	25.408(5)
c [Å]	18.493(4)
β [°]	100.46(3)
Volumen [Å ³]	5029.2(18)
Z	8
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	2.088
Dichte [g/cm ³]	1.256
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	2008
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–233.1
φ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	7
θ -Bereich [°]	1.96–25.52
Gesamtzahl der Reflexe	39197
Zahl der unabhängigen Reflexe	9291
R_{int}	0.0818
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.1
Parameter/Restraints	753/0
GooF	0.866
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0394, 0.0749
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0696, 0.0813
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.507/–0.447

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit, zu sehen in Abbildung 68, beinhaltet zwei Rubidiumkationen, zwei einfach negativ geladene $\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}^-$ -Anionen und ein Kristallammoniakmolekül. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Lage $4e$.

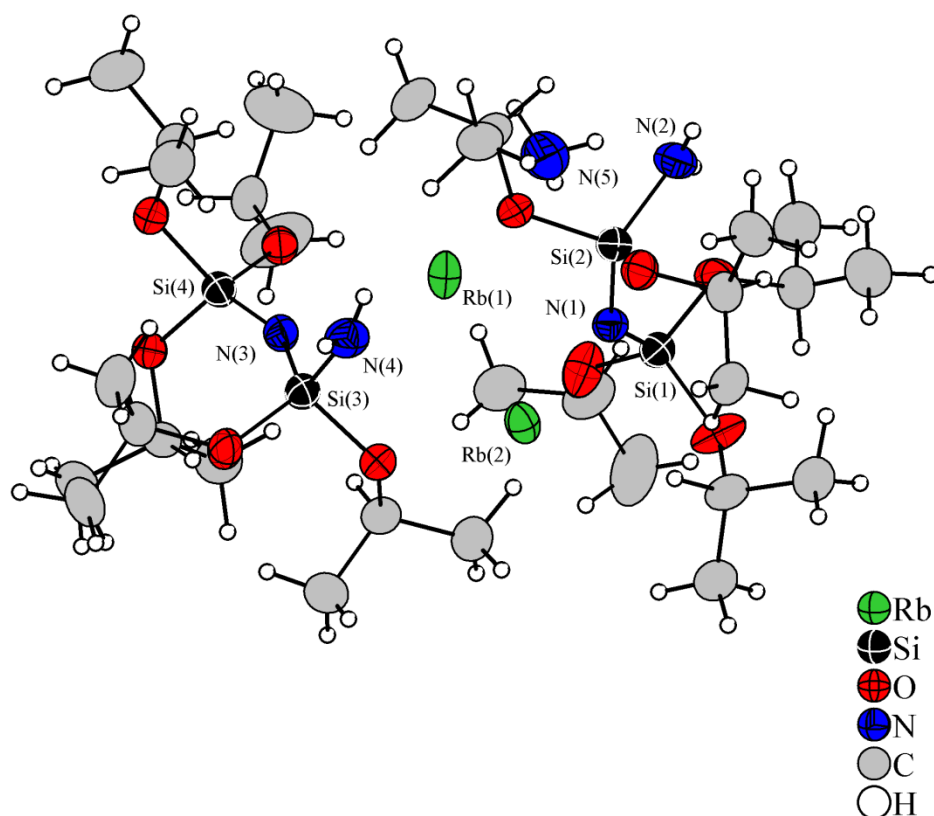


Abbildung 68. Asymmetrische Einheit der Ammoniakverbindung; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Mit Ausnahme des Si(3)–N(3)–Si(4)-Winkels von 154.7° liegen alle charakteristischen Si–N–Si-Abstände und -Winkel, sowie die Si–NH₂- und Si–O-Bindungs-längen in vergleichbaren Bereichen zu $\text{Na}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 1.5\text{NH}_3$ oder den unter **3.3.4.1** diskutierten Verbindungen, sie sind in Tabelle 40 aufgeführt. Der Grund für die Vergrößerung des Si–N–Si-Winkels um fast 20° ist auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Heteroatomen des $\{\text{N}(3)[\text{Si}(3,4)(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{N}(4)\text{H}_2)]\}^-$ -Anions mit den Rubidiumkationen zurückzuführen. Mit Ausnahme von O(9) koordinieren alle O- und N-Atome an ein oder zum Teil an beide Rb-Ionen. Im Gegensatz dazu sind in $\{\text{N}(1)[\text{Si}(1,2)(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{N}(2)\text{H}_2)]\}^-$ -Anion die Sauerstoffatome O(1) und O(2), sowie

das Stickstoffatom N(2) nicht in die Koordinationssphäre der Kationen integriert. Zwischen dem Amidstickstoffatom N(2) und dem O(1)-Atom kommt es zur Ausbildung einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung. Der H(2D)···O(1)-Abstand ist mit 2.591 Å nur knapp 1% gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien verkürzt und der eingeschlossene Winkel beträgt 144.3°.

Beide Kationen besitzen die Koordinationszahl sieben, weisen aber unterschiedliche Koordinationspartner auf. Rb(1) wird von vier Sauerstoff-, einem Ammoniakstickstoff- und zwei verbrückenden Stickstoffatomen der Anionen koordiniert. Die Koordinationssphäre von Rb(2) besteht aus fünf Sauerstoff-, einem Amidstickstoff- und einem verbrückenden Stickstoffatom eines Anions. Die Rb–O- und Rb–N-Abstände liegen zwischen 2.845 Å und 3.810 Å bzw. 2.987 Å und 3.208 Å. Im Gegensatz zur Na-Verbindung resultiert in $\text{Rb}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 0.5\text{NH}_3$ eine zweidimensionale Schichtstruktur, die sich nach *Niggli* als $\infty \{[\text{Rb}(1)(\text{NH}_3)\text{Rb}(2)]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}_2\}$ formulieren lässt (siehe Abbildung 70).

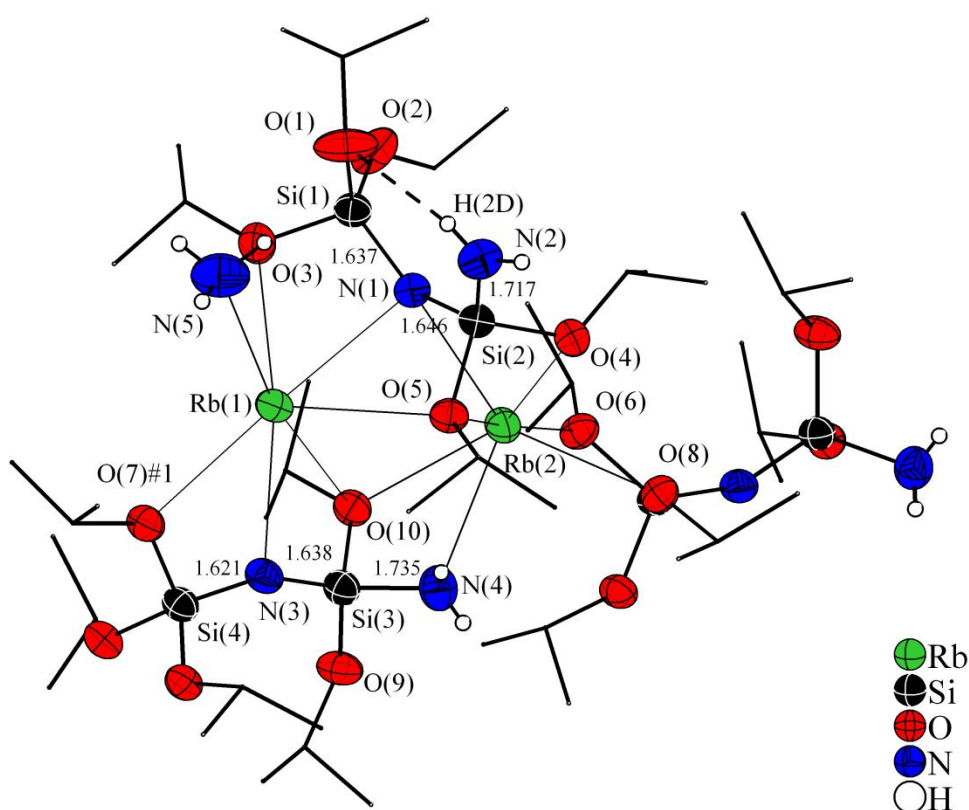


Abbildung 69. Koordinationssphäre von Rb(1) und Rb(2) inklusive der Wasserstoffbrückenbindung zwischen N(2)–H(2D)···O(1); Anionen mit Si–N-Bindungslängen in [Å] dargestellt; C-Atome in Kugel-Stab-Modell ohne H-Atome, N-Atome mit H-Atomen gezeigt; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1=x, –y+0.5, z–0.5.

Tabelle 40. Ausgewählte Atomabstände und -winkel; Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1=x, -y+0.5, z-0.5, #2=x, -y+0.5, z+0.5.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]
Si(1)–N(1)	1.636(3)	Si(3)–N(3)	1.638(3)	Si(1)–N(1)–Si(2)	135.6(19)
Si(1)–O(1)	1.637(3)	Si(3)–O(9)	1.650(3)	Si(3)–N(3)–Si(4)#1	154.7(2)
Si(1)–O(2)	1.639(3)	Si(3)–O(10)	1.664(3)		
Si(1)–O(3)	1.660(3)	Si(3)–N(4)	1.735(4)		
Si(2)–N(1)	1.646(3)	Si(4)–N(3)#2	1.621(3)		
Si(2)–O(4)	1.669(2)	Si(4)–O(6)	1.665(3)		
Si(2)–O(5)	1.667(2)	Si(4)–O(7)	1.655(2)		
Si(2)–N(2)	1.717(4)	Si(4)–O(8)	1.662(3)		

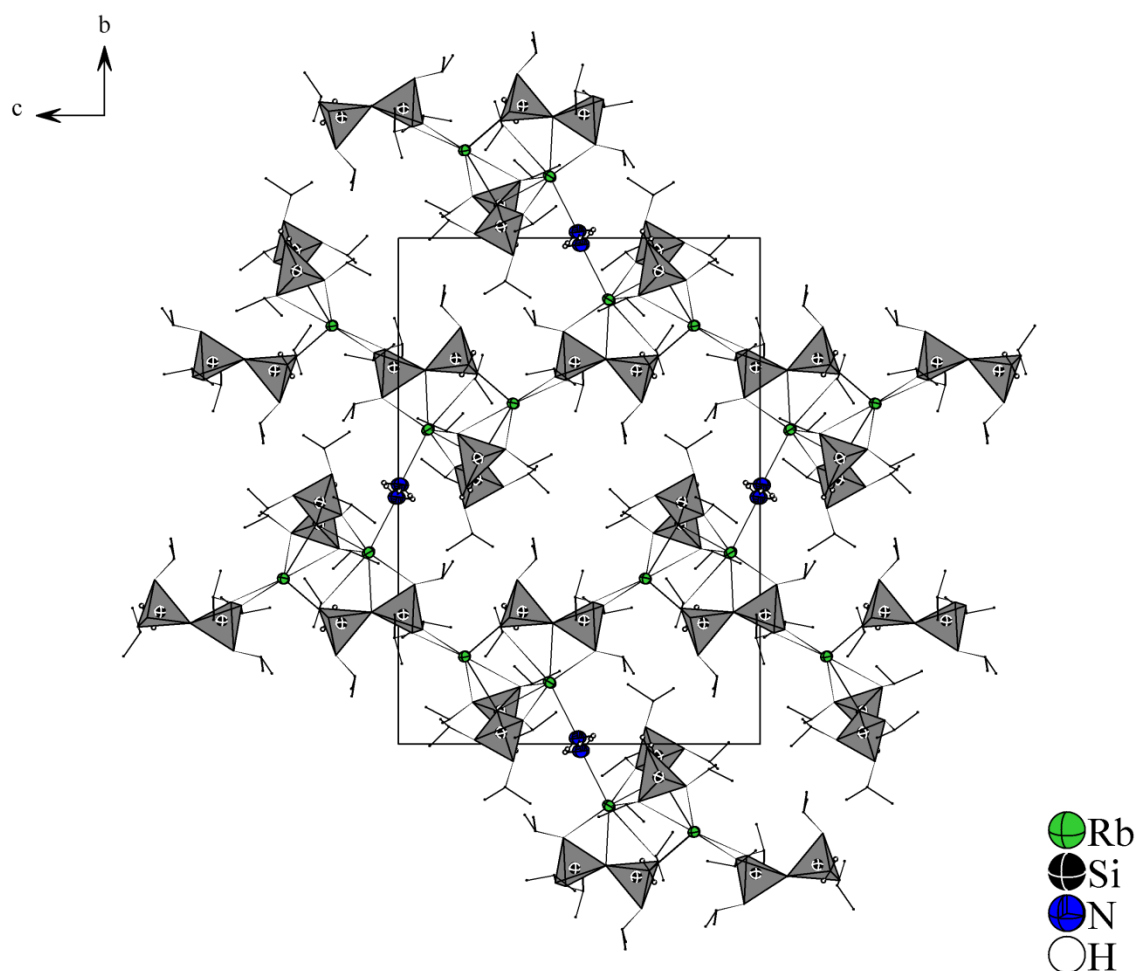


Abbildung 70. Zweidimensionale Schichtstruktur projiziert in *bc*-Ebene; Anionen in Polyederdarstellung mit C-Atomen in Kugel-Stab-Modell gezeigt; nur H-Atome an den Ammoniakmolekülen eingezeichnet; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.3.4 Alkalimetall-Bis(trialkoxysilyl)amide ohne Chelatliganden

3.3.4.1 K{N[Si(OCH₂CH₃)₃]₂} · 0.5NH₃

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Kristalle der Ammoniakatverbindung konnten nach zwei Monaten Lagerung bei –38 °C sowohl aus einem Ansatz mit 37 mg (0.9 mmol) KH, 80 mg (0.3 mmol) 2.2.2-crypt und 0.25 mL (1.0 mmol) TEOS in 20 mL flüssigem NH₃, als auch aus einem analogen Ansatz mit 64 mg (1.6 mmol) elementarem Kalium gewonnen werden. Ein Kristall aus dem ersten Ansatz wurde röntgenographisch charakterisiert.

Unter Verwendung direkter Methoden gelang die Strukturlösung in der von XPREP vorgeschlagenen und durch ADDSYM bestätigten monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurden mit geeigneten Fehlordnungsmodellen die hohen Auslenkungsparameter zweier Ethylgruppen und zweier endständigen Methylgruppen aufgelöst und anisotrop verfeinert. Die Besetzungsverhältnisse betragen im Einzelnen für C(7A):C(7B) 68:32%, für C(8A):C(8B) 52:48%, C(13A):C(13B) 55:45%, C(14A):C(14B) 54:46%, C(18A):C(18B) 61:39% und C(24A):C(24B) 51:49%. Die Absorptionskorrektur erfolgte nach Optimierung der Kristallgestalt (X-SHAPE) mit X-RED. Mit Ausnahme der H-Atome am Ammoniakmolekül wurden alle Wasserstoffpositionen mit Reitermodellen (HFIX 27, HFIX 137) geometrisch erzeugt. Die Ammoniakprotonen konnten aus der Differenzfouriersynthese entnommen und in N–H-Abständen von 0.778–0.941 Å isotrop verfeinert werden. Alle Atome innerhalb der asymmetrischen Einheit liegen auf der Wyckoff-Lage 4e.

Nachfolgende Tabelle 41 zeigt die Kenndaten der kristallographischen Untersuchung.

Tabelle 41. Kenndaten zur kristallographischen Untersuchung.

Summenformel	$\text{KSi}_2\text{C}_{12}\text{O}_6\text{N}_{1.5}\text{H}_{31.5}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	388.2
Kristallgröße [mm]	$0.2\times 0.1\times 0.1$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Zellparameter	
a [Å]	16.674(3)
b [Å]	13.019(3)
c [Å]	20.241(4)
β [°]	103.09(3)
Volumen [Å ³]	4279.8(15)
Z	8
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.384
Dichte [g/cm ³]	1.205
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	1672
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–250.2
φ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	7
θ -Bereich [°]	2.00–25.46
Gesamtzahl der Reflexe	39637
Zahl der unabhängigen Reflexe	7847
R_{int}	0.0989
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	98.9
Parameter/Restraints	499/0
GooF	0.968
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0620, 0.1398
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.1085, 0.1518
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.538/–0.308

Strukturbeschreibung

Zentraler Baustein der Verbindung ist das hier erstmals vorgestellte, einfach negativ geladene [Bis(triethoxysilyl)amid]-Anion. Innerhalb der in Abbildung 71 gezeigten asymmetrischen Einheit liegen zwei kristallographisch verschiedene Anionen vor. Die Elementarzelle enthält somit acht solcher Anionen.

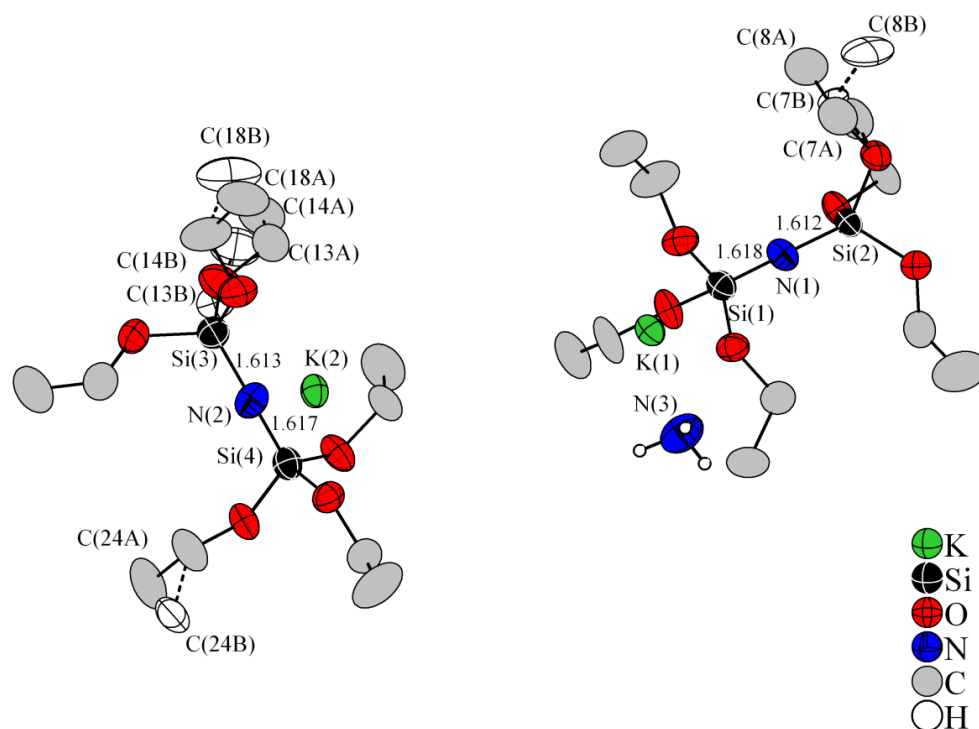


Abbildung 71. Asymmetrische Einheit mit angegebenen Si–N–Si-Abständen in [Å]; nur Ammoniakprotonen eingezeichnet; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 42. Si–O- und Si–N-Abstände in den kristallographisch verschiedenen Anionen.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]
Si(1)–N(1)	1.618(4)	Si(3)–N(2)	1.613(4)	Si(1)–N(1)–Si(2)	171.8(3)
Si(1)–O(1)	1.659(4)	Si(3)–O(7)	1.647(4)	Si(3)–N(2)–Si(4)	158.1(3)
Si(1)–O(2)	1.653(3)	Si(3)–O(8)	1.643(4)		
Si(1)–O(3)	1.655(3)	Si(3)–O(9)	1.659(4)		
Si(2)–N(1)	1.612(4)	Si(4)–N(2)	1.616(4)		
Si(2)–O(4)	1.648(3)	Si(4)–O(10)	1.664(3)		
Si(2)–O(5)	1.651(3)	Si(4)–O(11)	1.647(3)		
Si(2)–O(6)	1.665(3)	Si(4)–O(12)	1.654(4)		

Je zwei Triethoxysilylfragmente werden über ein Stickstoffatom miteinander verknüpft. Folglich besitzen mit Ausnahme des verbrückenden N-Atoms alle weiteren Atome kein Bindungspartnerdefizit, so dass formal die negative Ladung am Stickstoffatom lokalisiert ist. Damit existieren hier analoge Ladungsverhältnisse wie in den $\{[(\text{Dialkoxysilylamin})(\text{Trialkoxysilyl})]\text{amid}\}$ -Anionen. Alle vergleichbaren Si–O- und Si–N-Abstände sind Abbildung 71 oder Tabelle 42 zu entnehmen. Die mittleren Bindungslängen, ausgehend von den Siliciumatomen hin zu den jeweiligen Heteroatomen, liegen für Si–O- bei 1.654 Å und für Si–N-Fragmente bei 1.615 Å und somit in ähnlichen Bereichen wie bereits in vorherigen Kapiteln besprochen wurde. Auffällig hingegen ist aber die Abweichung der Si–N–Si-Winkel von fast 14° innerhalb der kristallographisch verschiedenen Anionen. Weiter erreichen sie deutlich größere Zahlenwerte als bisher bekannt, was auf die geringere sterische Hinderung der Ethylgruppen als im Vergleich zu den *Isopropyl*gruppen zurück zu führen ist. Für die Diskussion der Winkel von 158.1° und 171.8° betrachtet man die Koordinationssphäre der Heteroatome innerhalb der Anionen in Abbildung 72. Im $\{\text{N}(1)[\text{Si}(1,2)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6]\}^-$ -Anion koordinieren die sechs Sauerstoffatome und das verbrückende Stickstoffatom an je ein K-Kation. Im Gegensatz dazu besteht im $\{\text{N}(2)[\text{Si}(3,4)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6]\}^-$ -Anion zwischen dem O(8)- und O(7)-Atom einer Triethoxysilyleinheit kein Kontakt zu K-Kationen. Ersteres dient lediglich als Akzeptor einer mäßig starken Wasserstoffbrückenbindung, ausgehend vom N(3)-Atom des Ammoniakmoleküls. Der H(3D)⋯O(7)-Abstand ist mit 2.322 Å etwa 11% kürzer als das van-der-Waals-Kriterium, der eingeschlossene Winkel weicht nur knapp 14% von der linearen Anordnung ab. Damit bleibt festzuhalten, dass aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen zu den Kationen innerhalb des $\{\text{N}(1)[\text{Si}(1,2)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6]\}^-$ -Anions eine fast lineare Anordnung des Si(1)–N(1)–Si(2)-Fragments resultiert.

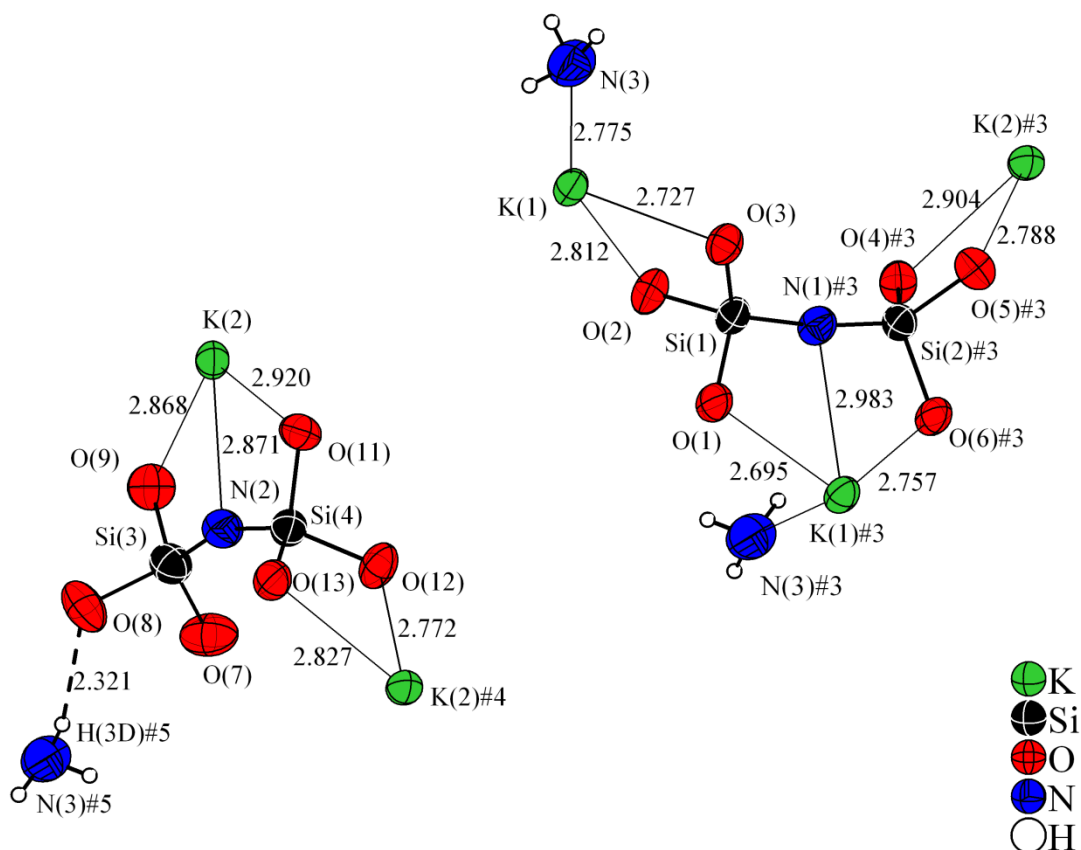


Abbildung 72. Koordination der Anionen durch die Kaliumionen mit Abständen in [Å] inklusive vorhandener Wasserstoffbrückenbindung zwischen N(3)#5–H(3D)#5...O(8); Anionen ohne C- und H-Atome gezeigt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gewählt; Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #3=−x+0.5, y+0.5, −z+0.5, #4=−x−0.5, y+0.5, −z+0.5, #5=x−0.5, −y+0.5, z+0.5.

Wie bereits aus obiger Abbildung ersichtlich ist, unterscheiden sich beide symmetrieunabhängigen Kationen in ihrer Koordinationssphäre voneinander. An K(1) sind insgesamt fünf und an K(2) sieben Heteroatomen der Disilazananionen gebunden. Zusätzlich steht das Kristallammoniakmolekül mit dem K(1)-Ion in Kontakt. Daraus resultiert ein Strukturmotiv, welches als $\infty \{ \text{K}_2(\text{NH}_3)\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6]\}_2 \}$ zu beschreiben ist. Die Abstände aller Interaktionen liegen in den zu erwartenden Bereichen und sind der Abbildung 72 zu entnehmen. Die zweidimensionale Schichtstruktur wird aufgrund der bereits erwähnten Wasserstoffbrückenbindung parallel zur *c*-Achse zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, welches in Abbildung 73 zu sehen ist.

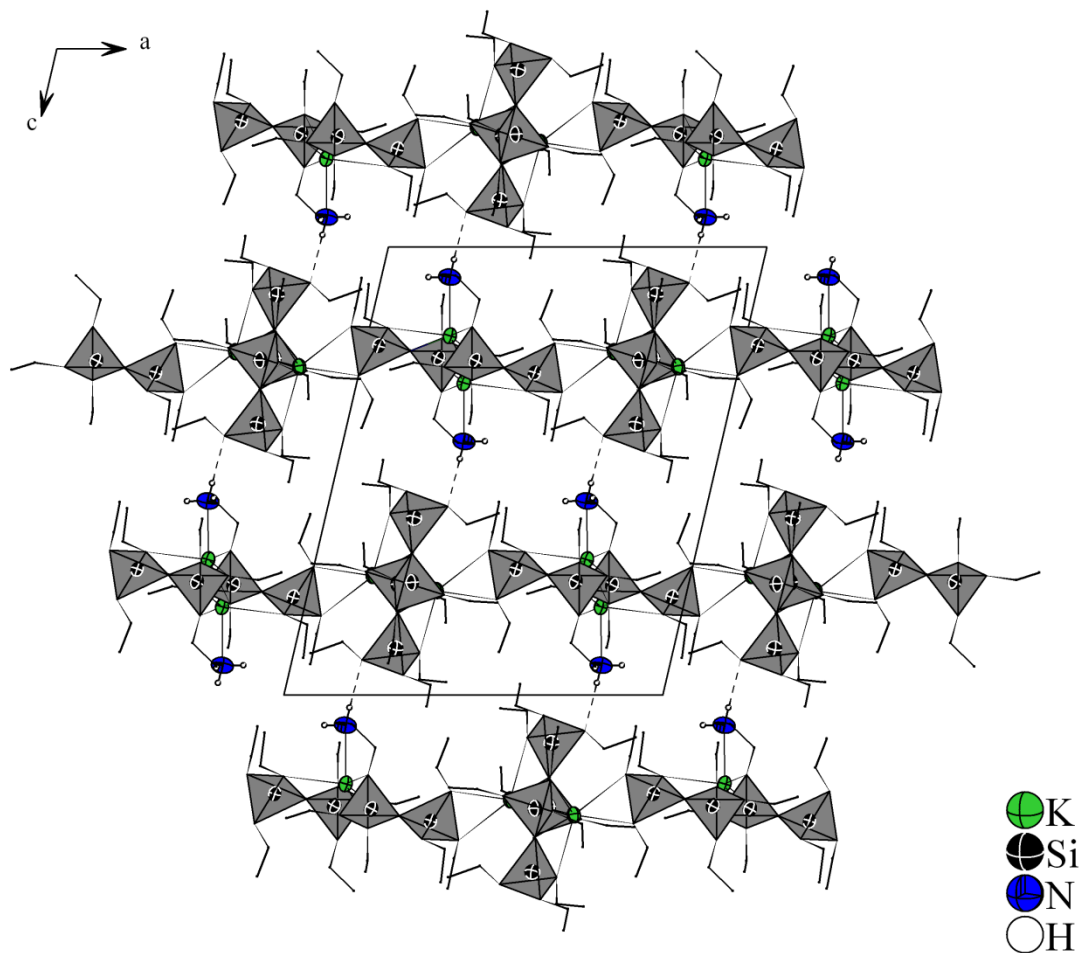


Abbildung 73. Dreidimensionales Netzwerk, resultierend durch eine H-Brückenbindung ausgehend vom Ammoniakmolekül; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Anionen in Form von Polyeder mit C- Atomen in Kugel-Stab-Modell und ohne H-Atome gezeigt.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

IR-Untersuchungen (siehe Abbildung 74) zeigten, dass die asymmetrische Si–O-Schwingung der enthaltenen Si–O₃-Einheiten im Produkt um 34 cm^{−1} gegenüber der entsprechenden Schwingung der Si–O₄-Einheit im TEOS-Molekül zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Die annähernd gleichen Werte sind aus der Sicht der mittleren Si–O-Bindungslängen in beiden Verbindungen sinnvoll. Zusätzlich erkennt man die schwachen Banden bei etwa 1671 cm^{−1} und 1609 cm^{−1} im Spektrum, welche vermutlich den N–H-Deformationen des Kristallammoniaks zuzuordnen sind. Die starke Schwingungsbande bei 938 cm^{−1} bzw. schwache bei 882 cm^{−1} würden nach Literaturangaben entweder den asymmetrischen Streckschwingungen der Si–N-Einheiten^[27] oder einer C–H-Deformation, wie im Spektrum des TEOS-Moleküls sichtbar ist, entsprechen. Letztendlich kann ausgehend von diesen Daten keine genaue Zuordnung bzw. Aussage getroffen werden.

Die oftmals erwähnte Problematik betreffend der Aufnahme von Raman-Spektren traf auch in diesem Fall zu. Ein geeignetes Spektrum konnte nicht aufgezeichnet werden.

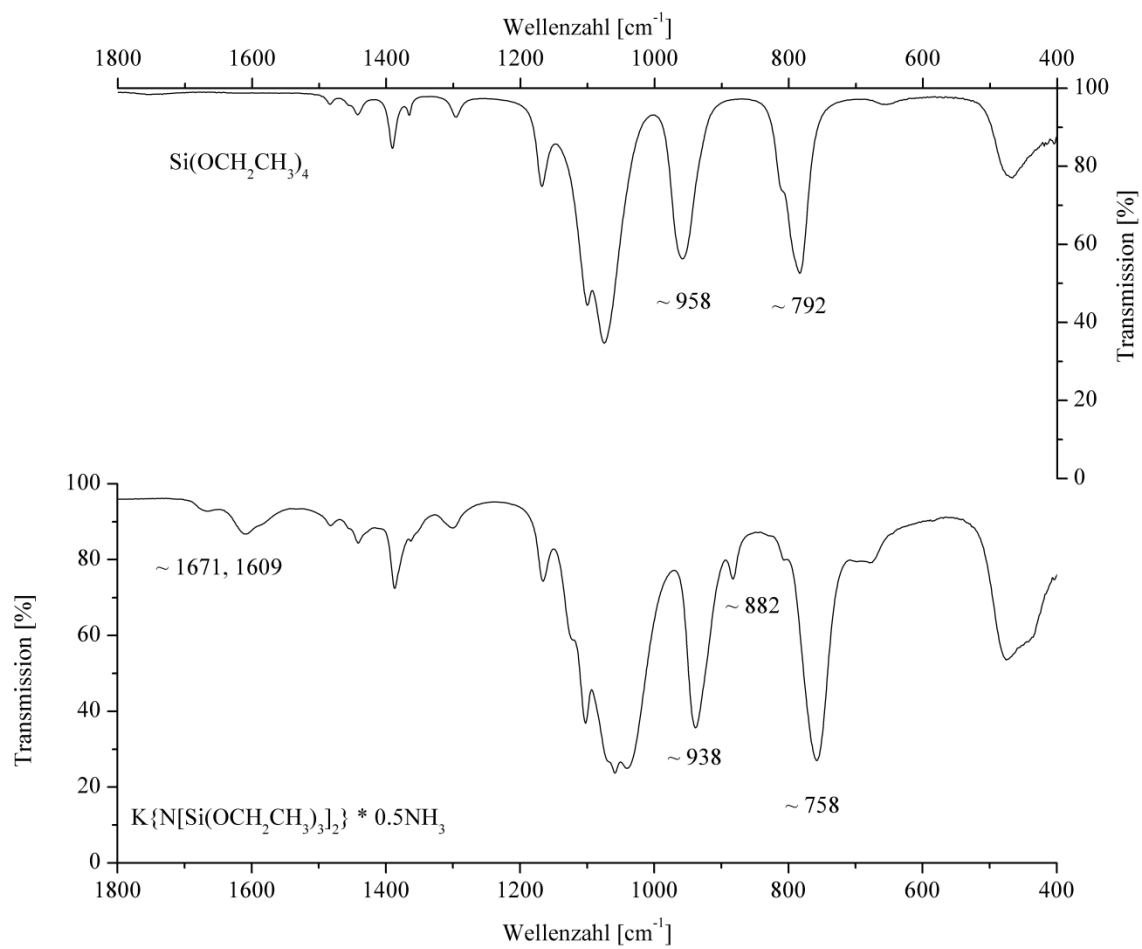


Abbildung 74. IR-Spektrum von $\text{K}\{\text{N}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]_2\} \cdot 0.5\text{NH}_3$.

3.3.4.2 Rb{N[Si(OCH₂CH₃)₃]₂}

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 86 mg (1.0 mmol) RbH und 80 mg (0.3 mmol) 18-Krone-6 in der Glove-Box eingewogen und an Luft im Argongegenstrom mit 0.25 mL (1.0 mmol) TEOS versetzt, 20 mL Ammoniak einkondensiert und anschließend für drei Wochen bei –38 °C gelagert. Innerhalb dieses Zeitraumes hatten sich sehr viele farblose Kristalle am Boden des Schlenkrohrs gebildet. Nach Isolierung eines passenden Kristalls aus der Reaktionslösung wurde dieser im perfluorierten Öl zerkleinert und ein Splitter am IPDS vermessen. Weitere Kristalle analoger Zellmetrik wurden anhand von Orientierungsmessungen aus Ansätzen mit RbH, Dibenzo-18-Krone-6 bzw. Rb, Dibenzo-18-Krone-6 und TEOS in flüssigem Ammoniak erhalten. Dieser Sachverhalt verdeutlicht eine hohe Reproduzierbarkeit der solvatreien Verbindung.

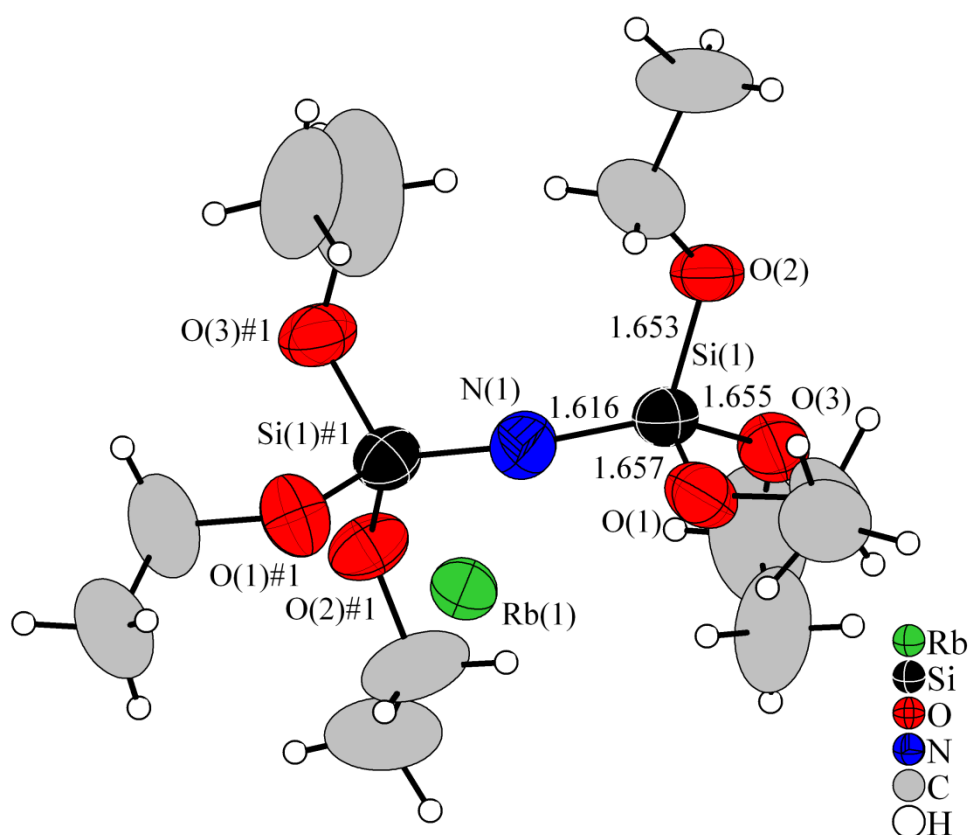
Die Indizierung der erfassten Reflexe lieferte eine tetragonale Zelle, der unter Verwendung von PLATON die Raumgruppe $P4_32_12$ zugeordnet werden konnte. Mit direkten Methoden (SHELXS) konnten zunächst die Lagen eines Rb-, Si- und N-Atoms, sowie dreier O- und sechs C-Atome lokalisiert werden, die zusammen die asymmetrische Einheit bilden. Die anisotrope Verfeinerung der Atome erfolgte mit SHELXL, die Absorptionskorrektur empirisch mit PLATON. Aufgrund des Nichtvorhandenseins von Solvatmolekülen konnte die Existenz von etwaigen H-Brückenbindungen ausgeschlossen werden. Somit wurden alle H-Atome der Ethylgruppen mittels geeigneten Reitermodellen (HFIX 27 und 137) in geometrisch sinnvollen Distanzen konstruiert und frei verfeinert. Mit Ausnahme von Rubidium und Stickstoff liegen alle Atome auf allgemeinen Lagen (8b). Erstgenannte nehmen die spezielle Wyckoff-Position 4a ein. Die hohe Restelektronendichte befindet sich im Abstand von ca. 1.00 Å um das Alkalimetall.

Tabelle 43 zeigt die Ergebnisse zur röntgenographischen Charakterisierung.

Tabelle 43. Ergebnisse zur röntgenographischen Charakterisierung.

Summenformel	RbSiC ₁₂ O ₆ NH ₃₀
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	397.9
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2 (Nr. 96)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	12.655(18)
<i>c</i> [Å]	12.962(3)
Volumen [Å ³]	2075.6(6)
<i>Z</i>	4
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	2.441
Dichte [g/cm ³]	1.120
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	621
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–279.9
φ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	7
θ -Bereich [°]	2.25–25.47
Gesamtzahl der Reflexe	21954
Zahl der unabhängigen Reflexe	1927
<i>R</i> _{int}	0.0797
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.7
Parameter/Restraints	107/0
GooF	1.058
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0629, 0.1595
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0724, 0.1647
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.628/–0.420

Wie im ersten Abschnitt bereits erwähnt wurde, enthält die asymmetrische Einheit einen symmetrieunabhängigen Triethoxysilylbaustein, welcher im Abstand von 1.616 Å an das Stickstoffatom N(1) gebunden ist. Dieses sitzt auf der speziellen Lage mit der Multiplizität zwei der Raumgruppe $P4_32_12$. Das vollständige [Bis(triethoxysilyl)amid]-Anion wird durch eine zweizählige Drehachse generiert. Zum Ladungsausgleich dient ein Rb-Kation. Eine Formeleinheit der Verbindung ist in Abbildung 75 gezeigt.



Die Bindungslängen zwischen den einzelnen Atomen innerhalb des [Bis(triethoxysilyl)amid]-Anions stimmen mit denen aus $\text{K}\{\text{N}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]_2\} \cdot 0.5\text{NH}_3$ nahezu überein. Auch der Si–N–Si-Winkel ist mit 168.1° nur minimal kleiner als der maximale Winkel in der vergleichbaren K-Ammoniakatverbindung. Der Grund für die fast

lineare Anordnung des Si–N–Si-Gerüsts ist analog dem in vorher beschriebenem Kapitel. Da die Struktur ausschließlich aus elektrostatischen Wechselwirkungen aufgebaut ist und somit alle Heteroatome des Anions in die Koordinationssphäre des Kations integriert sind, kommt es zur Aufweitung des Si–N–Si-Gerüsts.

Das Rb(1) wird in Abständen von 2.935 Å bis 3.168 Å von sechs Sauerstoff- und einem Stickstoffatom koordiniert. Infolgedessen bildet sich basierend auf den Interaktionen zwischen Kation und den O- und N-Atomen ein dreidimensionales Netzwerk aus, welches nachfolgend zu sehen ist.

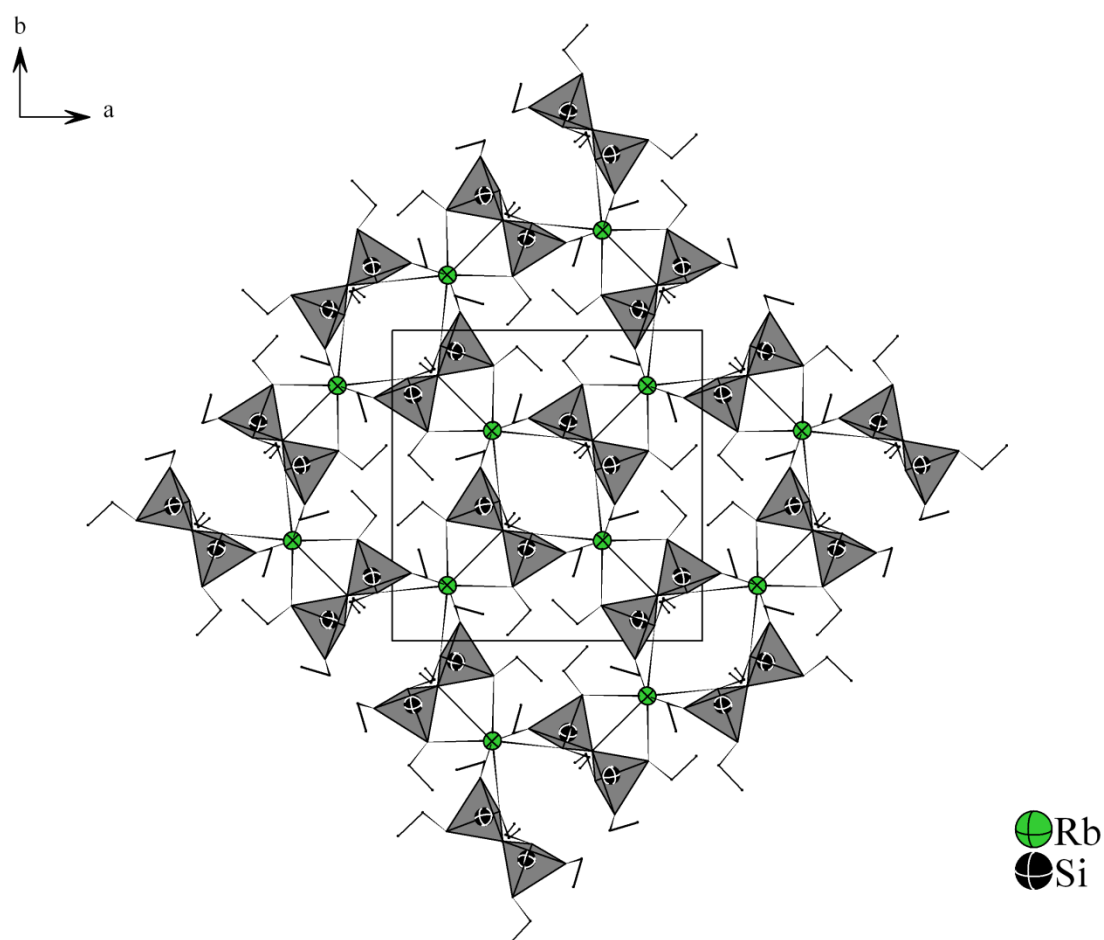


Abbildung 76. Dreidimensionales Netzwerk basierend auf den Wechselwirkungen zwischen Rb- und O-/N-Atomen; Anionen in Form von Polyedern mit C-Atomen in Kugel-Stab-Modell ohne H-Atome gezeigt; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.3.5 Alkalimetall-Bis(trialkoxysilyl)amid mit Chelatligand

3.3.5.1 (Na@15-Krone-5){N[Si(OCH₂CH₂CH₃)₃]₂}

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 23 mg (1.0 mmol) Natrium, 20 mg (0.9 mmol) 15-Krone-5 mit 0.6 mL (2.0 mmol) TPOS in 30 mL NH₃ bei –78 °C umgesetzt und fünf Monate gelagert, zunächst bei –38 °C bis sich die Lösung entfärbt hatte, und anschließend zur besseren Kristallbildung bei –78 °C. Ein Bruchstück eines würfelförmig gewachsenen Exemplars wurde am IPDS vermessen.

Die Indizierung der bei den Orientierungsaufnahmen erfassten Reflexe lieferte eine unbekannte monokline Zelle. Nach Durchführung der röntgenographischen Charakterisierung konnte die Struktur mit SHELXS in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde der Datensatz empirisch absorptionskorrigiert. Vier der 56 symmetrieunabhängigen Kohlenstoffatome wiesen hohe Auslenkungsparameter auf. Mittels geeigneter Fehlordnungsmodelle wurden Splittpositionen eingeführt. Die anschließend vollzogene anisotrope Verfeinerung lieferte für C(39A):C(39B) ein Besetzungsverhältnis von 55:45%, für C(41A):C(41B) ein Verhältnis von 56:44%. Die Positionen von C(42A):C(42B) und C(43A):C(43B) wurden zu 61:39% und 64:36% verfeinert. Mit Ausnahme von C(41B) und C(43A) wurden alle Protonen der Propylgruppen mittels Reitermodellen (HFIX 27 und 137) positioniert und isotrop verfeinert. Auch aus der Differenzfouriersynthese konnten für die beiden genannten C-Atome keine H-Atome entnommen werden. Die Summenformel und molare Masse wurde entsprechend angepasst und gibt eine Formeleinheit der solvatreien Verbindung wieder. Mittels ADDSYM wurde der Datensatz auf übersehene Symmetrieelemente getestet.

Tabelle 44 zeigt die Kenndaten des Beugungsexperiments und die Auswertung.

Tabelle 44. Kenndaten zum Röntgenbeugungsexperiment von (Na@15-Krone-5){N[Si(OCH₂CH₂CH₃)₃]₂}.

Summenformel	NaSi ₂ C ₂₈ O ₁₁ NH ₆₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	668.0
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	20.040(4)
<i>b</i> [Å]	18.670(4)
<i>c</i> [Å]	20.837(4)
<i>β</i> [°]	104.88(3)
Volumen [Å ³]	7534.0(3)
<i>Z</i>	8
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.156
Dichte [g/cm ³]	1.175
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	2900
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
<i>φ</i> -Bereich [°]	0–292.5
<i>φ</i> -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	9
<i>θ</i> -Bereich [°]	1.97–25.51
Gesamtzahl der Reflexe	82168
Zahl der unabhängigen Reflexe	13855
<i>R</i> _{int}	0.0820
Vollständigkeit gegenüber <i>θ</i> [%]	98.6
Parameter/Restraints	846/0
GooF	0.841
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0569, 0.1268
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1208, 0.1466
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.755/–0.325

Strukturbeschreibung

Zwei symmetrieunabhängige Formeleinheiten der solvatreien Verbindung bilden die asymmetrische Einheit, die viermal in der Elementarzelle enthalten ist. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 4e. Zentrale Einheiten der Struktur sind die durch Zusatz eines Chelatliganden gebildeten kationischen $[(\text{Na}@15\text{-Krone-5})]^+$ -Komplexe, welche die negative Ladung der [Bis(tripropoxysilyl)amid]-Anionen kompensieren.

Die Si–O- und Si–N-Abstände beider kristallographisch verschiedenen Anionen sind in Tabelle 45 zusammengefasst. Die gemittelten Silicium–Sauerstoff- und bzw. Silicium–Stickstoff-Abstände betragen 1.658 Å und 1.640 Å und liegen somit in bekannten Bereichen. Die Abstände der nicht fehlgeordneten C–O- und C–C-Bindungen reichen von 1.353–1.527 Å bzw. 1.383–1.543 Å. Das Si–N–Si-Gerüst ist mit Winkeln von 137.4° und 133.0° deutlich weniger aufgeweitet als in den beiden vorher besprochenen Verbindungen. Beide Winkel sind zu denen in $\{[(\text{Dialkoxysilylamin})(\text{Trialkoxysilyl})]\text{amid}\}$ -Derivaten oder dem aus der Literatur bekannten $\text{K}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ nahezu identisch.

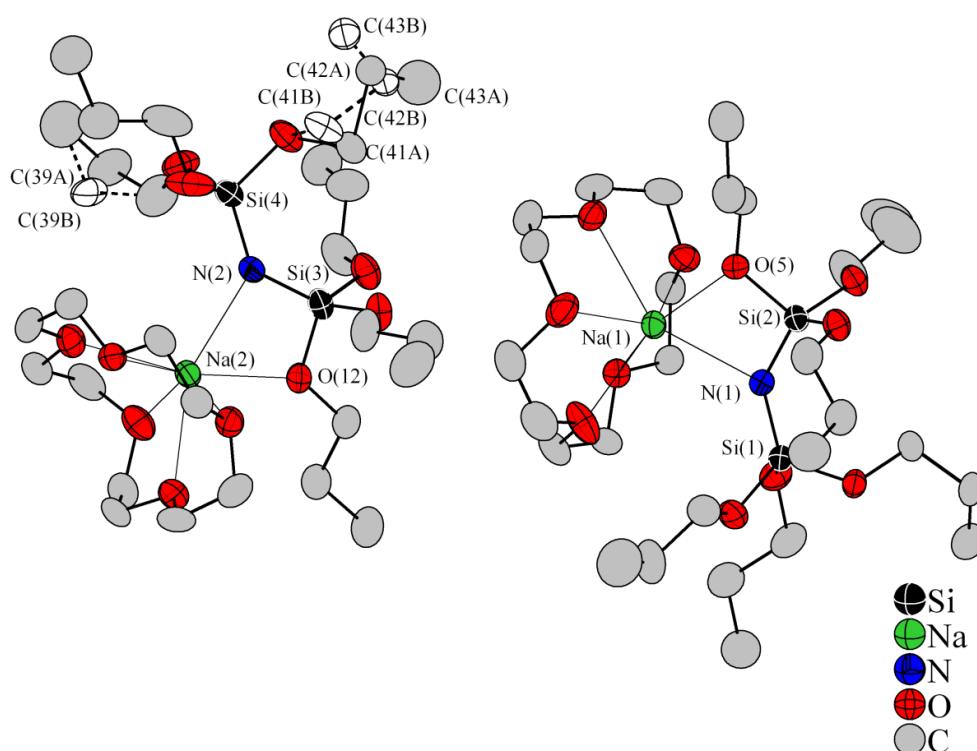


Abbildung 77. Asymmetrische Einheit der Titelverbindung mit berücksichtigten Ion-Dipol-Kontakten sowie weiteren ionengepaarten Interaktionen; Darstellung der Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; keine H-Atome gezeigt.

Wie aus Abbildung 77 ersichtlich ist wird die Umgebung der symmetrie-unabhängigen Natriumkationen weitgehend von den fünf Sauerstoffkontakten des Kronenethers abgesättigt, so dass nur jeweils ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom jedes Anions an ein Na-Atom koordinieren. Dies hat für beide Natriumatome die unübliche Koordinationszahl sieben zur Folge. Die Abstände reichen von 2.357 Å bis 2.650 Å. Die Wechselwirkungen von lediglich zwei Heteroatomen mit den Kationen führen dazu, dass die oben beschriebenen Si–N–Si-Winkel stark von der linearen Anordnung abweichen.

Da die Titelverbindung ohne zusätzliche Solvatmoleküle auskristallisiert, liegen die aus [Na(15-Krone-5)]⁺-Komplexen und Anionen gebildeten, abgeschlossenen und neutralen Einheiten mit der Zusammensetzung einer Formeleinheit ohne Verknüpfung vor. Ein Strukturausschnitt ist in Abbildung 78 gegeben.

Tabelle 45. Si–O- und Si–N-Abstände in den kristallographisch verschiedenen Anionen.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]
Si(1)–N(1)	1.642(4)	Si(3)–N(2)	1.644(4)	Si(1)–N(1)–Si(2)	137.4(2)
Si(1)–O(1)	1.666(3)	Si(3)–O(12)	1.672(3)	Si(3)–N(2)–Si(4)	133.0(2)
Si(1)–O(2)	1.660(3)	Si(3)–O(13)	1.654(3)		
Si(1)–O(3)	1.649(3)	Si(3)–O(14)	1.655(3)		
Si(2)–N(1)	1.635(3)	Si(4)–N(2)	1.640(4)		
Si(2)–O(4)	1.662(3)	Si(4)–O(15)	1.637(3)		
Si(2)–O(5)	1.660(3)	Si(4)–O(16)	1.661(3)		
Si(2)–O(6)	1.658(3)	Si(4)–O(17)	1.644(4)		

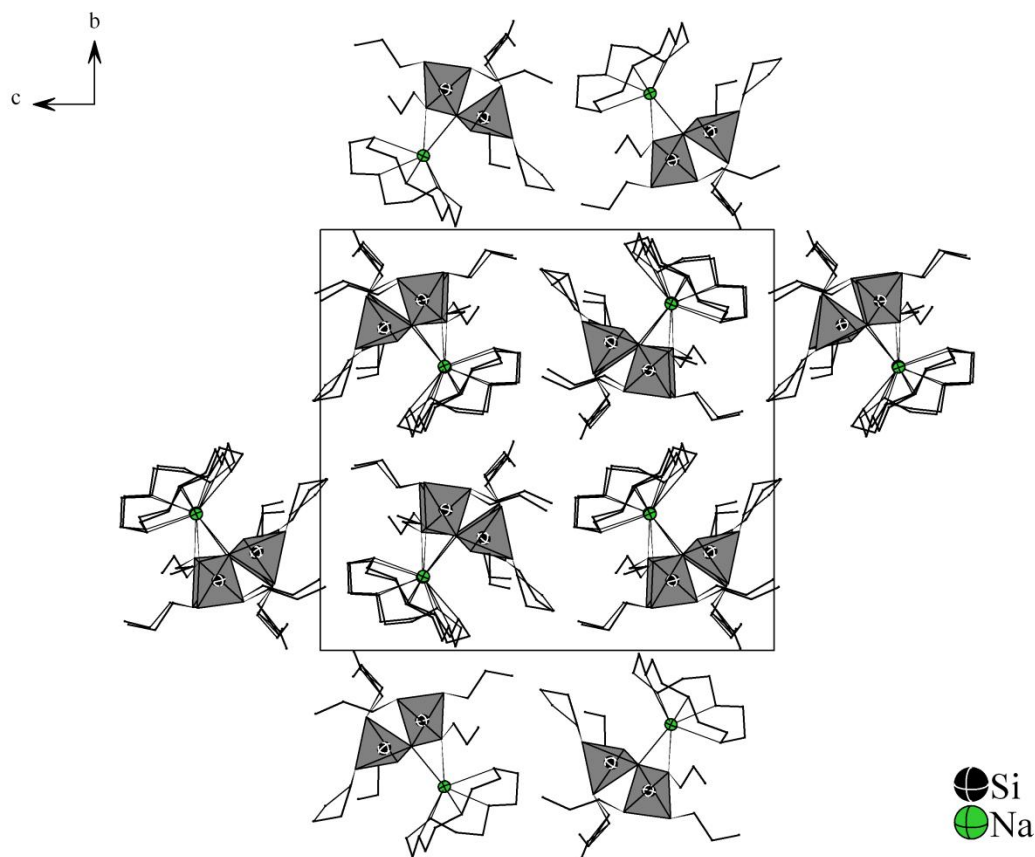


Abbildung 78. Darstellung der molekularen, neutralen Einheiten basierend auf Na–O-/N-Interaktionen in *bc*-Ebene; Na(1) 1.075 Å, Na(2) 1.169 Å außerhalb der Ebene der Chelatliganden positioniert; 15-Krone-5-Moleküle und Anionen als Polyeder mit C- und O-Atomen in Kugel-Stab-Modell präsentiert; keine H-Atome gezeigt.

3.3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden einige neue Kristallstrukturen alkylsubstituierter Derivate von den bekannten Verbindungsklassen der Trisilylamide oder Disilazanverbindungen vorgestellt. Damit lassen sich die von *Schmitz-DuMont* postulierten Reaktionsabläufe zur Produktbildung, die in der Einleitung zu diesem Kapitel angeführt wurden, anhand der Kristallstrukturen bestätigen. Außerdem war es durch die Kristallstrukturen möglich zu zeigen, dass sowohl der sterische Anspruch der Alkoxygruppen als auch die Wahl der kationischen Fragmente einen Einfluss auf die Reaktionen in Lösung und somit auf die Bildung des Produkts ausüben. Bereits ein Übergang vom Tetramethoxysilan zur Ethoxyspezies hat zur Folge, dass die oftmals beobachtete Bildung von pentakoordinierten Alkoxysilanaten stark vermindert und gleichzeitig die Bildung von Trisilylamidderivaten oder Silazanen bevorzugt wird. Weiter konnten in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der Alkoxygruppen oder infolge der Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen innerhalb der Spezies Auswirkungen auf das Si–N–Si-Gerüst hinsichtlich der Abstände und Winkel festgestellt werden, wie Tabelle 46 nochmals verdeutlicht.

Tabelle 46. Ausgewählte Abstände und Winkel innerhalb verschiedener Disilazanfragmente.

Verbindung	Si–N–Si-Gerüst: Winkel und mittlerer Si–N-Abstand
$\text{K}\{\text{N}[\text{Si}(\text{OCH}_3\text{CH}_3)_3]_2\} \cdot 0.5\text{NH}_3$	171.8°, 158.1°; 1.615 Å
$\text{Rb}\{\text{N}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]_2\}$	168.1°; 1.616 Å
$(\text{Na}@15\text{-Krone-5})\{\text{N}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]_2\}$	137.4°, 133.0°; 1.640 Å
$\text{Na}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 1.5\text{NH}_3$	139.0°, 138.5°, 140.4°, 138.1°; 1.645 Å
$\text{Rb}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 0.5\text{NH}_3$	154.7°, 135.6°; 1.636 Å

Als zentrale Struktur motive wurde erneut die Bildung von Schichten oder Netzwerken, hervorgerufen durch die Wechselwirkungen zwischen den kationischen und anionischen Einheiten oder N–H⋯O-Brückenbindungen, beobachtet. Abgeschlossene, elektroneutrale Einheiten resultierten in den Strukturen mit großen kationischen Komplexen oder in $\text{Na}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 1.5\text{NH}_3$, gebildet durch intramolekulare N–H⋯O- und N–H⋯N-Wechselwirkungen.

3.4 Solvathaltige und solvatfreie Alkalimetallverbindungen mit mehreren anionischen Silikatspezies

3.4.1 $[(K@2.2.2\text{-crypt})K]\{[Si(OCH_3)_5]\{N[Si(OCH_3)_3]_2\}\} \cdot NH_3$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In einem Schlenkgefäß wurden 50 mg (1.3 mmol) Kaliumhydrid, 98 mg (0.3 mmol) 2.2.2-crypt mit 0.5 mL (3.3 mmol) TMOS in 20 mL flüssigem Ammoniak bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt und bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ solange gelagert, bis sich alle Bestandteile vollständig gelöst hatten. Nach einem Monat erfolgte zugunsten eines schnelleren Kristallwachstums eine Umlagerung nach $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Innerhalb weiterer acht Wochen waren farblose, transparent und würfelförmig aussehende Kristalle am Rand des Gefäßes gewachsen. Nachdem ein geeigneter Kristall aus der Ammoniaklösung isoliert wurde, erfolgte die Durchführung der Einkristallstrukturanalyse am IPDS.

Die Indizierung der im Orientierungsmodus aufgenommenen Reflexe ergab eine monokline Zelle. Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur gelang mit SHELXS und SHELXL in der Raumgruppe $P2_1/n$, wobei die Lagen einer Formeleinheit ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome in der asymmetrischen Einheit ermittelt werden konnten. Nach isotroper Lagenverfeinerung wurde der Datensatz einer anisotropen Verfeinerung unterworfen. Weiterhin konnten die 72 Positionen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome der Differenzfouriersynthese entnommen und isotrop in bekannten Abständen um 1.00 \AA verfeinert werden. Das Programm ADDSYM und CALC-HBOND wurde benutzt, um eventuell fehlende Symmetrien und vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen zu finden.

Tabelle 47 enthält die Daten der Einkristallstrukturanalyse.

Tabelle 47. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[(K@2.2.2\text{-crypt})K]\{[Si(OCH_3)_5]\{N[Si(OCH_3)_3]_2\}\} \cdot NH_3$.

Summenformel	$K_2Si_3O_{17}C_{29}N_4H_{72}$
Molare Masse $[g \cdot mol^{-1}]$	911.4
Kristallgröße [mm]	$0.1 \times 0.2 \times 0.1$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Zellparameter	
a [Å]	10.683(2)
b [Å]	12.754(3)
c [Å]	33.731(7)
β [°]	90.47(3)
Volumen [Å ³]	4595.6(16)
Z	4
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.352
Dichte [g/cm ³]	1.317
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	1960
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–261.8
φ -Inkrement [°]	0.7
Belichtungszeit [min]	4
θ -Bereich [°]	2.00–25.89
Gesamtzahl der Reflexe	43756
Zahl der unabhängigen Reflexe	8149
R_{int}	0.0497
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	95.8
Parameter/Restraints	784/0
GooF	0.829
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0283, 0.0482
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0512, 0.0513
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.199/–0.190

Strukturbeschreibung

Erstmals wird nachfolgend eine Struktur vorgestellt, die zwei der bereits beschriebenen Anionen aus dieser Arbeit enthält. Hierbei handelt es sich zum einen um ein wenig verzerrtes pentakoordiniertes Methoxysilanation ($\tau=0.88$) und zum anderen um ein annähernd linear gebautes [Bis(trimethoxysilyl)amid]-Ion. Hier ist der Si(2)–N(1)–Si(3)-Winkel mit 175.0° auf den vergleichsweise geringen Platzbedarf der Methylgruppen gegenüber von Propyl- oder *iso*-Propylgruppen zurückzuführen. Alle charakteristischen Bindungslängen zwischen den Silicium- und Heteroatomen sind Abbildung 79 zu entnehmen und diese entsprechen den bekannten Werten. Die Abstände innerhalb der Methoxygruppen liegen im Bereich von 1.412 Å bis 1.431 Å.

Das K(1)-Ion wird von sechs O- und einem N-Atom beider Anionen koordiniert. Die Abstände innerhalb der Kationenkoordinationssphäre liegen zwischen 2.678 Å und 3.083 Å. Dabei bilden sich formal zweifach negativ geladene Einheiten von $\{K(1)_2[Si(OCH_3)_5]_2\{N[Si_2(OCH_3)_6]\}_2\}^{2-}$ -Anionen aus, deren Ladung durch kationische [(K(2)@2.2.2-crypt)]⁺-Komplexe kompensiert wird. Die Abbildungen 79 und 80 zeigen das verknüpfte anionische Fragment und den Kation-Chelatligand-Komplex.

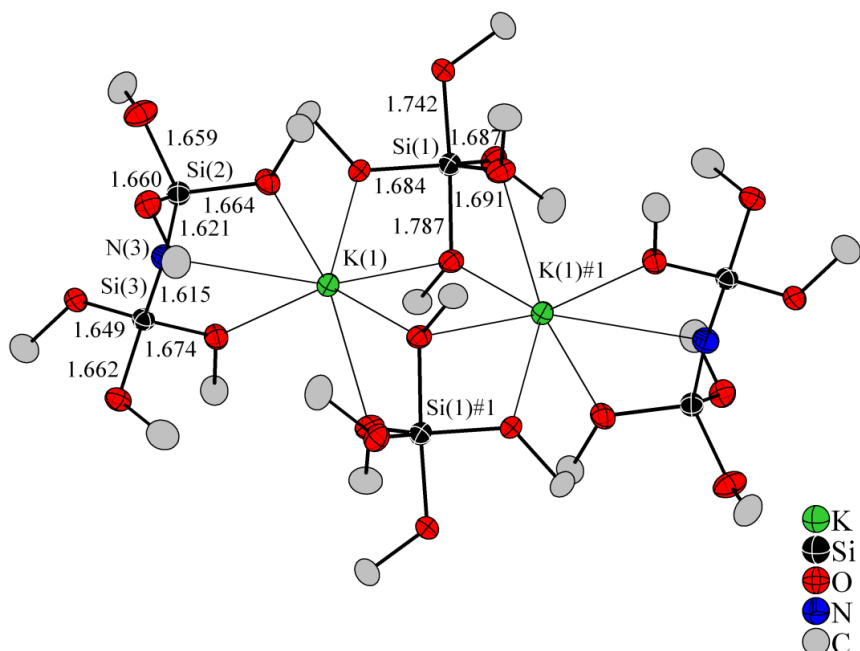


Abbildung 79. $\{K(1)_2[Si(OCH_3)_5]_2\{N[Si_2(OCH_3)_6]\}_2\}^{2-}$ -Einheit, gebildet unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen K(1) und den Heteroatomen der Anionen; Abstände in [Å] angegeben; Anionen ohne H-Atome und Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 = $-x+1, -y, -z$.

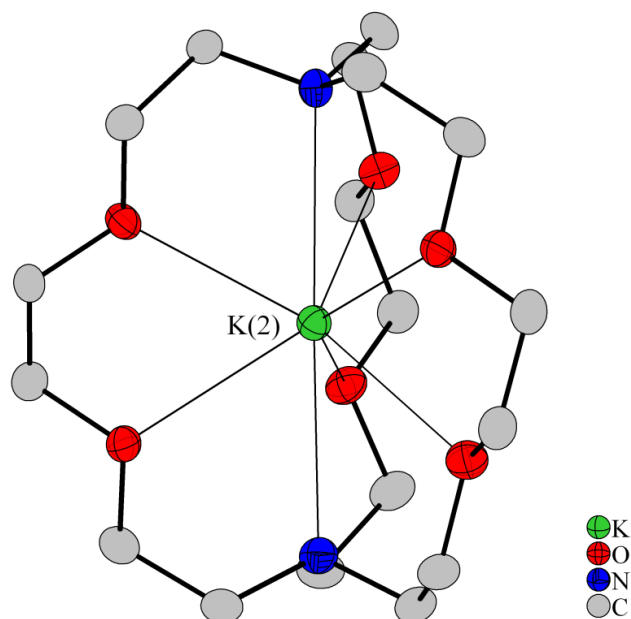


Abbildung 80. Kationischer $[(K(2)@2.2.2\text{-crypt})]^+$ -Komplex; K(2) zentral in 2.2.2-crypt positioniert; keine H-Atome eingezeichnet; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Infolge der $N(4)\text{--}H(4E/F)\cdots O(7/17)$ -Wasserstoffbrückenbindungen kommt es zu Verknüpfungen zwischen den $(K@2.2.2\text{-crypt})$ -Komplexen und den anionischen Bausteinen. Daraus resultieren diskrete, neutrale Fragmente, deren Zusammensetzung einer doppelten Formeleinheit entspricht und in Abbildung 81 zu sehen ist. Der $H(4F)\cdots O(7)$ -Abstand beträgt 2.438 \AA und ist nur minimal kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien. Der $N(4)\text{--}H(4F)\cdots O(7)$ -Winkel entspricht mit fast 174.0° nahezu einer linearen Anordnung des Donor...Akzeptor-Fragments. Des Weiteren existiert eine zusätzliche H-Brückenbindung ausgehend vom $H(4E)$ - zum $O(17)$ -Atom des Kryptandmoleküls (2.360 \AA , $\angle 163.6^\circ$). Aufgrund der geringen Verkürzung der Proton...Akzeptor-Abstände sind beide Wasserstoffbrückenbindungen als mäßig stark einzustufen.

In Abbildung 82 ist ein Strukturausschnitt präsentiert, welche die angeführten Strukturmerkmale nochmal zusammenfasst.

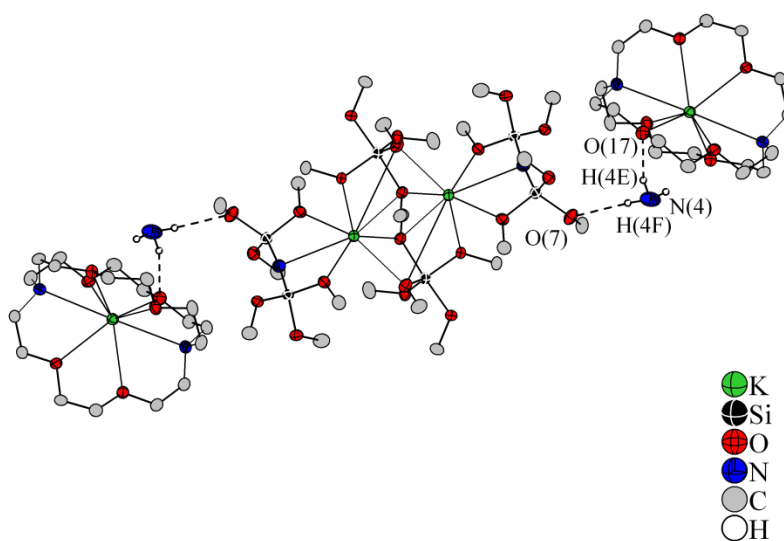


Abbildung 81. Verknüpfte, dimere Einheiten infolge der N(4)–H(4E/F)···O(7/17)-Wasserstoffbrückenbindungen; 2.2.2-crypt-Moleküle in Kugel-Stab-Modell dargestellt; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und keine weiteren H-Atome gezeigt.

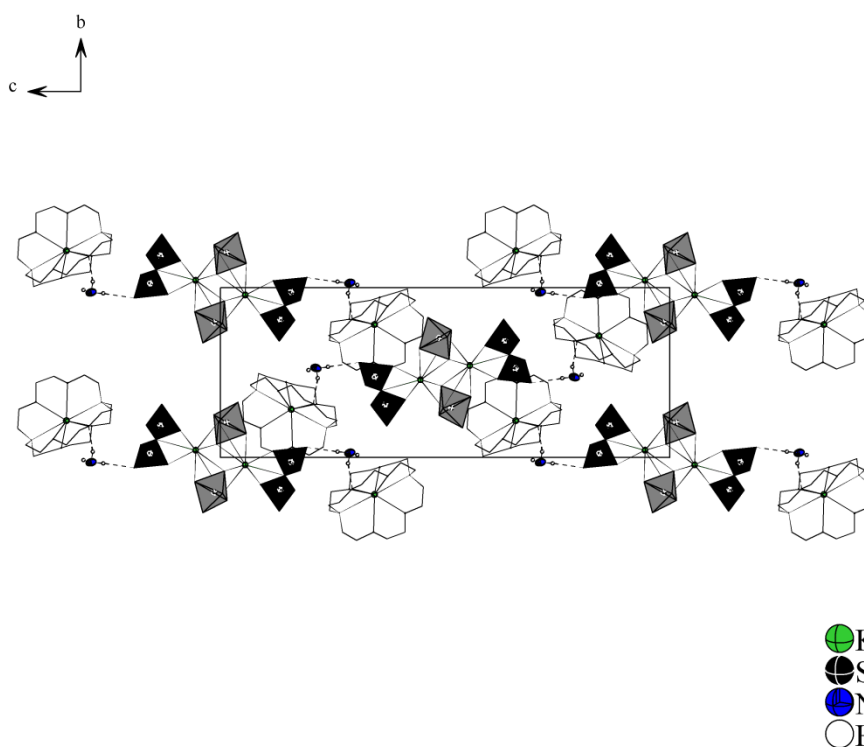


Abbildung 82. Strukturausschnitt inklusive aller Wechselwirkungen in *bc*-Ebene dargestellt; 2.2.2-crypt-Moleküle ohne H-Atome in Kugel-Stab-Modell, Anionen in Polyederformen (Silanationen: hellgrau, [Bis(trimethoxysilyl)amid]-Ionen: dunkelgrau) ohne C- und H-Atome gezeigt; Cs- und Si-Atome als Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

In Abbildung 83 ist das aufgezeichnete IR-Spektrum der gemischt anionischen [(K@2.2.2-crypt)K]-Verbindung gezeigt. Hierbei kann man bei ca. 771 cm^{-1} die starke asymmetrische Streckschwingung der Si–O₅-Einheit des Silanations erkennen, welche um 44 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen als die entsprechende Schwingung im TMOS-Molekül, verschoben ist. Weiter ist eine mittelstarke bzw. schwache Bande bei 949 cm^{-1} und 932 cm^{-1} vorhanden, wogegen im TMOS-Molekül eine entsprechende Bande fehlt. Im Gegensatz dazu findet man im 2.2.2-crypt-Molekül starke Banden zwischen 900 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} , die den C–H-Deformationsschwingungen von CH₂-Gruppen zuzuordnen sind. Eine entsprechende CH₂-Bande enthält auch das TEOS-Molekül^[51] bei 964 cm^{-1} . Laut Literatur liegen die Bereiche der asymmetrischen Si–N-Streckschwingung von Bis(trialkoxysilazanen)^[27] ebenfalls zwischen 958 cm^{-1} und 970 cm^{-1} . Auch für N[Si(OCH₃)₃]₃ und N[Si(OCH₂CH₃)₃]₃ findet man die entsprechende Schwingung um 960 cm^{-1} ^[28]. Somit kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die Bande um 950 cm^{-1} im Produkt der Si–N-Streckschwingung des Disilazangerüsts oder einer C–H-Deformation der CH₂-Einheiten des Chelatliganden zuzuordnen ist.

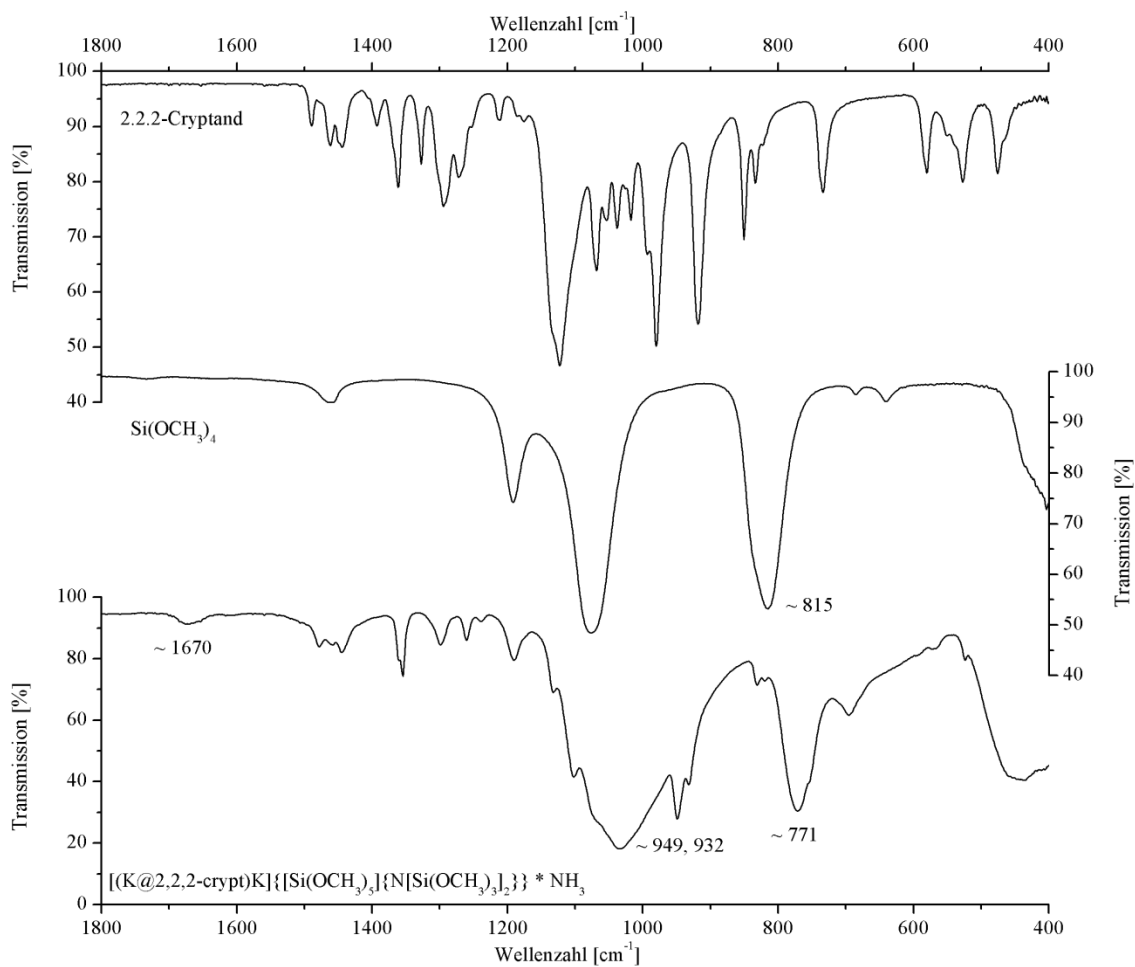


Abbildung 83. IR-Spektrum von $[(K@2.2.2\text{-crypt})K]\{[Si(OCH_3)_5]\{N[Si(OCH_3)_3]_2\}\} \cdot NH_3$.

3.4.2 $\text{K}_2\{[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}\} \cdot \text{NH}_3$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Die ammoniakhaltige Verbindung entstand bei der Umsetzung von 60 mg (1.5 mmol) Kalium und 0.3 mL (1.0 mmol) TPOS in 20 mL getrocknetem Ammoniak. Nach vier Wochen Lagerung bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ war die anfangs blaue Lösung entfärbt und es bildeten sich binnen der nächsten acht Wochen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ farblose, plättchenförmige Kristalle aus. Ein kleines Bruchstück eines isolierten Plättchens wurde röntgenographisch am IPDS charakterisiert.

Nach Indizierung einer monoklinen Zelle und Integration der erfassten Reflexe gelang die Strukturlösung mit Superflip in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$. In der asymmetrischen Einheit wurden die Atome zweier symmetrieunabhängiger Formeleinheiten auf der allgemeinen Lage $4e$ gefunden und mit SHELXL anisotrop verfeinert. Die teilweise großen anisotropen Auslenkungsparameter der Atome C(27), C(41), C(42), C(46) und C(48) ließen ein fehlerhaftes Strukturmodell vermuten. Dennoch konnte die jeweilige Fehlordnung mit keinem geeigneten Modell gelöst werden. Die O–C- und C–C-Bindungslängen der Propoxygruppen liegen in Bereichen von $1.405\text{--}1.457\text{ \AA}$ und $1.464\text{--}1.567\text{ \AA}$. Die Positionen der Wasserstoffatome der Kohlenstoffatome wurden mittels geeigneter Reitermodellen (HFIX 23 und HFIX 137) positioniert und isotrop verfeinert. Für die Ammoniakstickstoffatome N(7) und N(8) wurden die Wasserstoffatome als Maxima der Differenzfourierkarte entnommen und abschließend isotrop verfeinert. Der Datensatz wurde mittels PLATON einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen. ADDSYM-EXC und CALC-HBOND bestätigten die gefundene Raumgruppe und das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen.

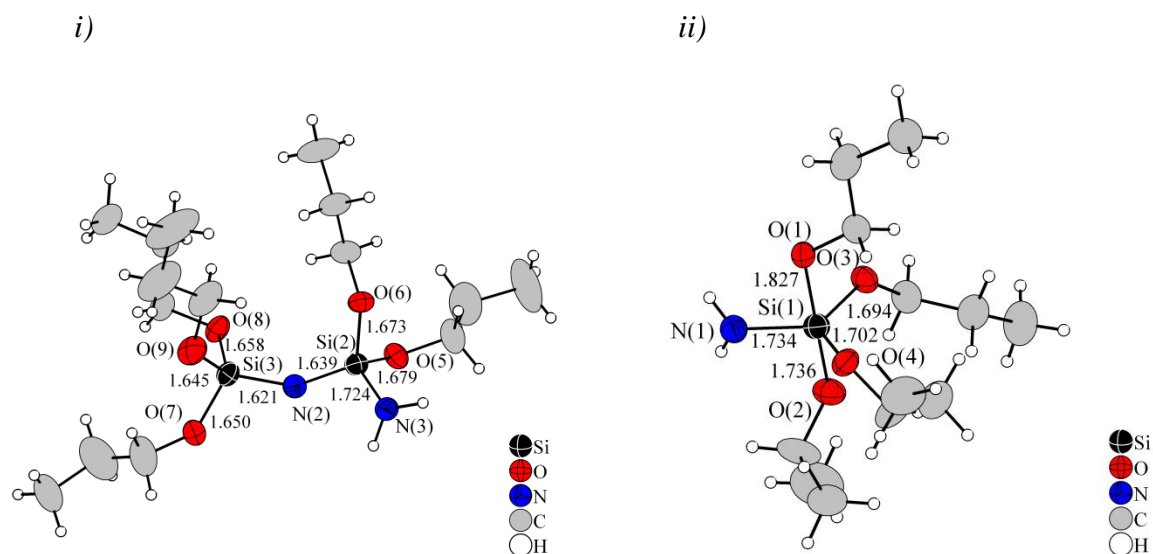
Tabelle 48. enthält die Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung der Verbindung.

Tabelle 48. Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $\text{K}_2\{[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}\} \cdot \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_9\text{C}_{27}\text{N}_4\text{H}_{70}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	765.3
Kristallgröße [mm]	$0.1\times 0.1\times 0.1$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Zellparameter	
a [Å]	25.446(5)
b [Å]	12.344(3)
c [Å]	28.471(6)
β [°]	105.68(3)
Volumen [Å ³]	8610.0(3)
Z	8
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.349
Dichte [g/cm ³]	1.169
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	3296
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–176.0
φ -Inkrement [°]	0.8
Belichtungszeit [min]	8
θ -Bereich [°]	1.91–25.49
Gesamtzahl der Reflexe	55701
Zahl der unabhängigen Reflexe	15862
R_{int}	0.0940
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.1
Parameter/Restraints	843/0
GooF	0.631
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0471, 0.1028
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.1379, 0.1398
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.481/–0.441

Strukturbeschreibung

Bei dieser gemischt anionischen Verbindung liegen innerhalb der asymmetrischen Einheit jeweils zwei kristallographisch verschiedene $\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}^-$ -Anionen sowie die erstmals hier auftretenden $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)]^-$ -Ionen vor. Die vier negativen Ladungen werden von K^+ -Ionen und $[\text{K}(\text{NH}_3)]^+$ -Komplexen kompensiert. Jeweils ein symmetrieunabhängiges Anion ist in den beiden Abbildungen 84*i* und 84*ii* gezeigt. Alle Si–O- und Si–N-Abstände sind in Tabelle 49 zusammengefasst.



Abbildungen 84. *i)* $\{\text{N}[\text{Si}(2/3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}^-$ und *ii)* $[\text{Si}(1)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)]^-$ -Ion; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Abstände in [Å] angegeben.

Tabelle 49. Si–O- und Si–N-Bindungslängen und dazugehörige Winkel in [Å] und [°] sowie berechnete Werte für Winkel-Struktur-Parameter.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]	τ -Wert
Si(1)–N(1)	1.734(4)	O(1)–Si(1)–O(2)	177.0(17)	0.88
Si(1)–O(1)	1.827(3)	O(3)–Si(1)–O(4)	120.8(17)	
Si(1)–O(2)	1.736(4)	O(3)–Si(1)–N(1)	124.0(19)	
Si(1)–O(3)	1.694(3)	O(4)–Si(1)–N(1)	114.0(18)	
Si(1)–O(4)	1.702(3)			
Si(2)–N(2)	1.639(4)			0.88
Si(2)–N(3)	1.724(4)			
Si(2)–O(5)	1.679(3)			
Si(2)–O(6)	1.673(3)	Si(2)–N(2)–Si(3)	147.6(3)	
Si(3)–N(2)	1.621(4)			
Si(3)–O(7)	1.651(4)			
Si(3)–O(8)	1.658(3)			
Si(3)–O(9)	1.645(3)			
Si(4)–N(4)	1.751(4)	O(10)–Si(4)–O(11)	177.0(18)	
Si(4)–O(10)	1.819(4)	O(12)–Si(4)–O(13)	120.9(18)	
Si(4)–O(11)	1.734(4)	O(12)–Si(4)–N(4)	124.0(19)	0.88
Si(4)–O(12)	1.690(3)	O(13)–Si(4)–N(4)	114.0(18)	
Si(4)–O(13)	1.702(3)			
Si(5)–N(5)	1.633(4)			
Si(5)–N(6)	1.714(4)			
Si(5)–O(14)	1.685(4)			0.88
Si(5)–O(15)	1.671(3)	Si(5)–N(5)–Si(6)	145.7(3)	
Si(6)–N(5)	1.638(4)			
Si(6)–O(16)	1.648(4)			
Si(6)–O(17)	1.650(4)			
Si(6)–O(18)	1.661(4)			

Beide $\{[(\text{Dipropoxysilylamin})(\text{Tripropoxysilyl})]\text{amid}\}$ -Anionen sind analog zu den Anionen mit *iso*-Propylgruppen aufgebaut. Der gemittelte Si–N-Abstand der Si–NH₂-Einheiten entspricht mit 1.719 Å denen in den $\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}^-$ -Anionen der Na- und Rb-Verbindung. Die Si–N–Si-Winkel von 147.6° und 145.7° liegen im mittleren Bereich entsprechender Werte in $\text{Rb}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 0.5\text{NH}_3$. Der Mittelwert der Silicium–Stickstoff-Abstände beider Si–N–Si-Fragmente und der Mittelwert der Silicium–Sauerstoff-Abstände innerhalb der Silyleinheiten betragen 1.633 Å und 1.662 Å. Beide sind mit denen aus der $(\text{Na}@15\text{-Krone-5})\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_6]\}$ -Verbindung nahezu identisch. Wie eingangs bereits erwähnt, existieren als zweite anionische Komponente zwei symmetrieunabhängige $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)]^-$ -Ionen. Die Bindungspartner der

Siliciumatome sind hier vier Propoxy- und eine Amidgruppe und nicht fünf Alkoxygruppen. Dabei nimmt die Amidgruppe eine äquatoriale Position im Übergangszustand der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ein und nicht wie üblich eine axiale Position im Polyeder. Von einem solchen Mechanismus wurde bereits 1990 von *Holmes* berichtet^[20]. Die Si–N-Abstände zwischen dem Zentralatom und dem Stickstoffatom in äquatorialer Position betragen 1.714 Å und 1.724 Å und liegen somit in bekannten Bereichen entsprechender Si–NH₂-Einheiten. Drei von vier Si–O-Abständen nehmen Werte zwischen 1.671 Å und 1.767 Å an und sind denen in $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot 2\text{NH}_3$ ähnlich. Auffallend ist bei der Betrachtung der Bindungslängen in beiden fünffach koordinierten Anionen, dass ein deutlich vergrößerter Abstand zwischen dem Si- und einem O-Atom in axialer Position vorliegt. Die Werte sind mit 1.827 Å und 1.819 Å wesentlich größer als die in $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot 2\text{NH}_3$, welche einen Durchschnittswert von 1.751 Å annehmen. Dieser Sachverhalt ist ein Indiz für den als nächstes in Lösung ablaufenden Reaktionsschritt. Der längere Si–O_{ax}-Abstand deutet darauf hin, dass diese Propoxygruppe abgespalten wird und nach anschließender Deprotonierung der Amidgruppe, unter Retention der Stereochemie des Edukts^[20], das tetraedrisch aufgebaute Trialkoxysilylamidion gebildet wird, wie es vergleichsweise in $(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})[\text{HNSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3] \cdot \text{HOCH}_2\text{CH}_3$ vorgestellt wurde.

Mit Ausnahme eines Sauerstoffatoms jedes symmetrieunabhängigen Anions sind alle O- und N-Atome sowie die Ammoniakstickstoffatome in die Koordinationssphäre der vier kristallographisch verschiedenen Kaliumkationen integriert. Alle Kationen weisen die gleiche Koordinationszahl auf und werden von jeweils vier Sauerstoff- und drei Stickstoffatomen gebunden. Entsprechende Abstände zwischen den Kationen und den Heteroatomen liegen für die K–O-Koordination zwischen 2.742 Å und 2.901 Å, für die K–N-Koordination zwischen 2.888 Å und 3.311 Å. Daraus resultieren eindimensionale Ketten entlang der monoklinen *b*-Achse. Nach *Niggli* lassen sie sich mit einer nominellen Zusammensetzung $\frac{1}{2} \{ \text{K}(\text{NH}_3) \text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)] \{ \text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)] \} \}$ formulieren und sind exemplarisch für K(1) und K(2) in Abbildung 85 dargestellt.

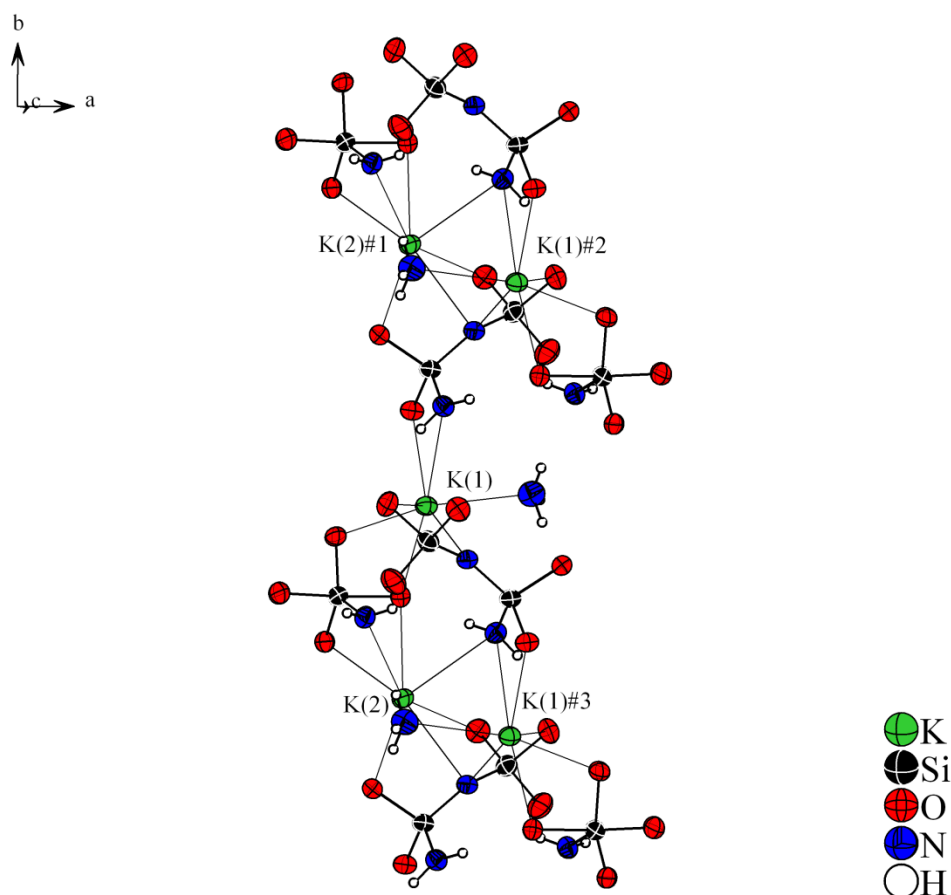


Abbildung 85. Eindimensionale Ketten entlang der *b*-Achse; Anionen ohne C- und H-Atome, Stickstoffatome mit H-Atomen dargestellt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet; Symmetrioperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1=*x*, *y*+1, *z*, #2=−*x*+0.5, *y*+0.5, −*z*+0.5, #3=−*x*+0.5, *y*−0.5, −*z*+0.5.

Innerhalb dieser Ketten kommt es auch zur Ausbildung von N–H···O- und N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen, welche aber keinen wesentlichen Einfluss auf die vorhandenen Strukturmerkmale ausüben. Als Donoren fungieren die N-Atome der Kristallammoniakmoleküle und der Amidgruppen. Als Akzeptoren dienen zum einen die Sauerstoffatome und zum anderen die verbrückenden Stickstoffatome des Si–N–Si-Gerüsts der Anionen. Einen Überblick verschafft Tabelle 50. Diese zeigt, dass N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen eine geringere Verkürzung des H···A-Abstandes aufweisen als infolge der stärkeren Elektronegativität entsprechende Sauerstoffatome die N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen. Somit lassen sich erstere als schwach, letzere als mäßig stark charakterisieren. Ein Strukturausschnitt mit den parallel zueinander verlaufenden Strängen und den eingezeichneten H-Brückenbindungen ist in Abbildung 86 zu sehen.

Tabelle 50. Wasserstoffbrückenbindungen; Symmetrioperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:
 #2=-x+0.5, y+0.5, -z+0.5, #3=-x+0.5, y-0.5, -z+0.5, #4=-x+1.5, y+0.5, -z+0.5, #5=-x+1.5, y-0.5, -z+0.5.

D-H...A	d(D-H) in [Å]	d(H...A) in [Å]	∠D-H...A in [°]	d(D...A) in [Å]
N(1)-H(1D)...N(2)#2	0.827	2.641	164.5	3.444
N(3)-H(3D)...O(7)#3	0.943	2.319	158.8	3.216
N(3)-H(3E)...O(1)#3	0.940	2.286	169.7	3.216
N(4)-H(4C)...N(5)#4	0.877	2.670	167.0	3.530
N(6)-H(6D)...O(16)#5	0.945	2.490	148.1	3.330
N(6)-H(6E)...O(10)#5	0.818	2.395	164.3	3.190
N(7)-H(7D)...O(5)#2	0.918	2.262	150.8	3.095
N(8)-H(8C)...O(14)#2	0.887	2.256	160.9	3.108

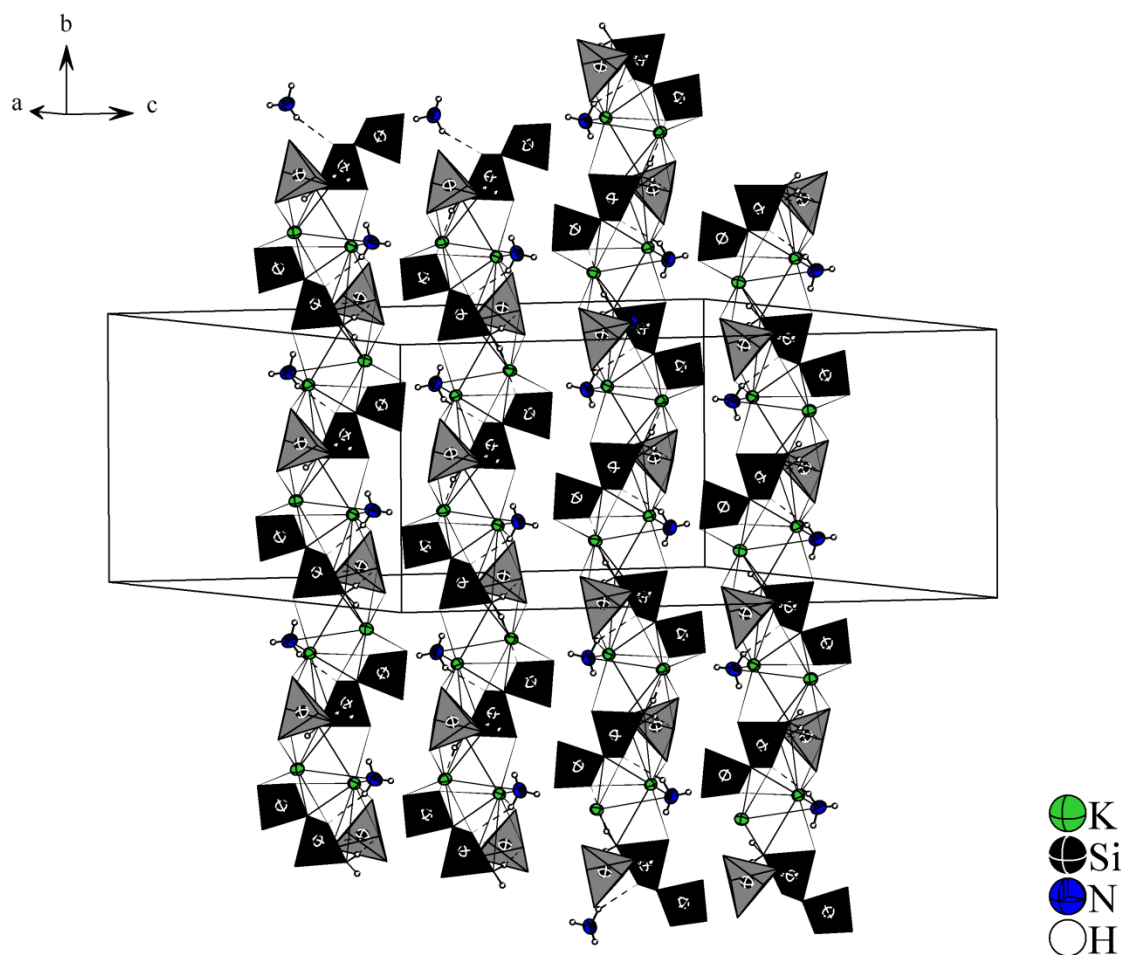


Abbildung 86. Strukturausschnitt mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen; Anionen ohne C- und H-Atome in Polyederform gezeigt (hellgrau: $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)]^-$ -Ionen, dunkelgrau: $\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}^-$ -Ionen; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit präsentiert.

3.4.3 $\text{Cs}_2\{[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}\}$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Im Handschuhkasten wurden 129 mg (1.0 mmol) destilliertes Cäsium und 48 mg (0.1 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 eingewogen und mit 0.3 mL (1.0 mmol) TPOS in 30 mL getrocknetem, flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Innerhalb der ersten zehn Tage entfärbte sich die Lösung bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$, so dass das Schlenkrohr zur besseren Kristallbildung nach $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgelagert werden konnte. Einige wenige Kristalle waren erst nach etwa sechs Monaten gewachsen. Nach Isolierung eines geeigneten Exemplars wurde dieses am IPDS vermessen.

Nach Lösung der Struktur in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit SHELXS und anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome mit SHELXL wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die großen Auslenkungsparameter der Atome C(6), C(13), C(15) und C(18) konnten mit Hilfe eines Fehlordnungsmodells beschrieben und die Splittpositionen zu Werten von 21:79%, 32:68%, 64:36% und 66:34% anisotrop verfeinert werden. Die mittleren Bindungslängen für die O–C- und C–C-Bausteine betragen unter Nichtberücksichtigung der fehlgeordneten Atome 1.426 \AA und 1.514 \AA . Die Protonen an den Kohlenstoffatomen wurden mittels Reitermodellen (HFIX 137 und HFIX 27) konstruiert und isotrop verfeinert. Für das Amidstickstoffatom konnten die zwei H-Atome aus der Differenzfouriersynthese entnommen und in Abständen von 0.886 \AA und 0.898 \AA verfeinert werden. ADDSYM bestätigte die gewählte Raumgruppe, CALC-HBOND schlug eine N(1)–H(1C)⋯N(2)#1-Wasserstoffbrückenbindung vor.

Tabelle 51 enthält die gesammelten Daten zur Einkristallstrukturanalyse der Verbindung.

Tabelle 51. Einkristalldaten von $\text{Cs}_2\{[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}\}$.

Summenformel	$\text{Cs}_2\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}_{10}\text{C}_{30}\text{H}_{72}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	971.0
Kristallgröße [mm]	$0.1\times 0.1\times 0.1$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Zellparameter	
a [Å]	13.618(3)
b [Å]	26.948(5)
c [Å]	13.669(3)
β [°]	116.04(3)
Volumen [Å ³]	4506.9(10)
Z	4
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	1.743
Dichte [g/cm ³]	1.432
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	1995
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–360
φ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	6
θ -Bereich [°]	1.92–25.49
Gesamtzahl der Reflexe	60923
Zahl der unabhängigen Reflexe	8329
R_{int}	0.1381
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.2
Parameter/Restraints	505/0
GooF	0.960
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0506, 0.1292
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0688, 0.1374
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.762/–2.015

Strukturbeschreibung

Die Zusammensetzung einer Formeleinheit der Verbindung entspricht genau dem Inhalt der asymmetrischen Einheit. Diese enthält als anionische Komponenten ebenfalls zwei von bereits in der Arbeit vorgestellte Si-Ionen. Dabei handelt es sich um ein durch fünf Propoxygruppen koordiniertes, wenig verzerrtes ($\tau=0.94$) Silanation und um ein $\{[(\text{Dipropoxysilylamin})(\text{Tripropoxysilyl})]\text{amid}\}$ -Anion. Beide Ladungen werden durch zwei symmetrieunabhängige Cäsiumkationen neutralisiert.

Beide Anionen weisen analoge Merkmale bezüglich der Bindungslängen und -winkel entsprechender Anionen auf, wie sie in $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{K}_2\{[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}\} \cdot \text{NH}_3$ vorliegen und werden deshalb nicht genauer diskutiert, sondern sind Tabelle 52 zu entnehmen.

Tabelle 52. Überblick von Si–O-, Si–N-Abständen und entsprechenden Winkeln.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]
Si(1)–N(1)	1.705(6)		
Si(1)–N(2)	1.638(5)		
Si(1)–O(1)	1.673(4)		
Si(1)–O(2)	1.661(4)	Si(1)–N(2)–Si(2)	147.8(3)
Si(2)–N(2)	1.629(5)		
Si(2)–O(3)	1.654(5)		
Si(2)–O(4)	1.667(4)		
Si(2)–O(5)	1.649(4)		
Si(3)–O(6)	1.764(4)	O(6)–Si(3)–O(7)	176.7(2)
Si(3)–O(7)	1.761(4)	O(8)–Si(3)–O(9)	120.0(2)
Si(3)–O(8)	1.675(4)	O(8)–Si(3)–O(10)	120.5(2)
Si(3)–O(9)	1.694(4)	O(9)–Si(3)–O(10)	119.4(2)
Si(3)–O(10)	1.687(4)	$\tau=0.94$	

Wie aus Abbildung 87 hervorgeht, sind alle Heteroatome beider Anionen, außer das O(3)-Atom, in die Koordinationssphäre von Cs(1) und Cs(2) mit eingebunden. Für das erste Kation ergibt sich eine Koordinationszahl von acht, für das zweite die Koordinationszahl sieben. Die Abstände der Kontakte zu den Anionen liegen für Cs-Atome im üblichen Abstandsbereich von 3.039 Å bis 3.628 Å. Aufgrund dieser Wechselwirkungen bilden sich zwei-dimensionale Schichten mit der nominellen Zusammensetzung einer Formeleinheit in der *ab*-Ebene aus $(\infty \{ \text{Cs}_2[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \})$.

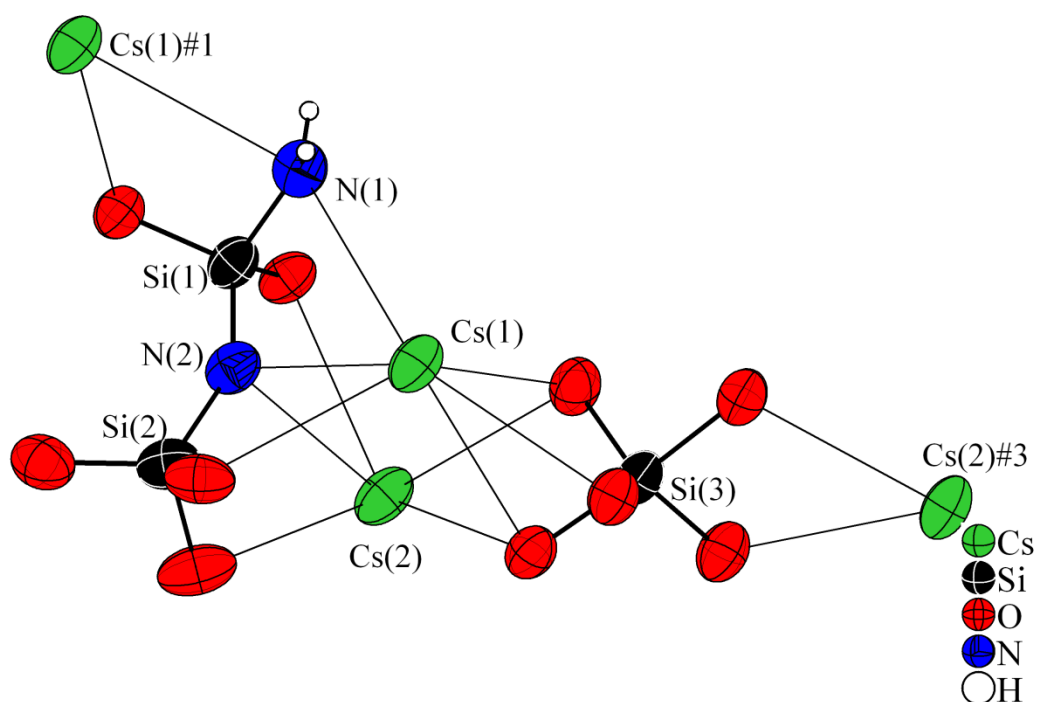


Abbildung 87. Koordination der Heteroatome durch Cs(1) und Cs(2)-Atome; Anionen ohne C- und H-Atome dargestellt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt; Symmetrioperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1= $-x, -y, -z$, #3= $x+0.5, -y+0.5, z+0.5$.

Innerhalb dieser Schichten ergeben sich Verknüpfungen zwischen den $\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}^-$ -Anionen, resultierend aus der eingangs erwähnten N(1)–H(1C)···N(2)#1-Wasserstoffbrückenbindung. Der H(1C)···N(2)#1-Abstand entspricht dem van-der-Waals-Kriterium und der N(1)–H(1C)···N(2)#1-Winkel beträgt 152.3° . Eine Erweiterung der Schichten zu einem Netzwerk ist nicht gegeben.

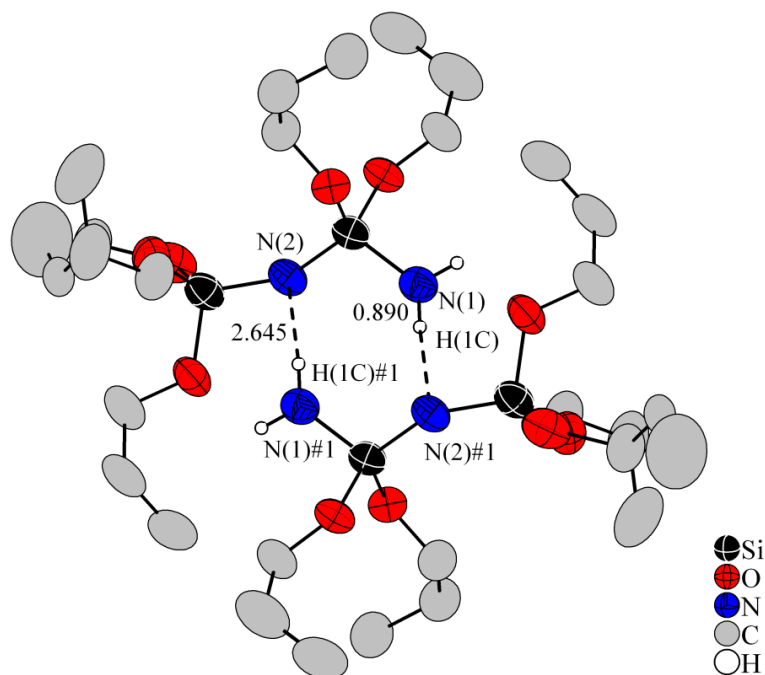


Abbildung 88. Wasserstoffbrückenbindung; Propylgruppen ohne Protonen dargestellt; Abstände in [Å] angegeben; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt; Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1=-x, -y, -z.

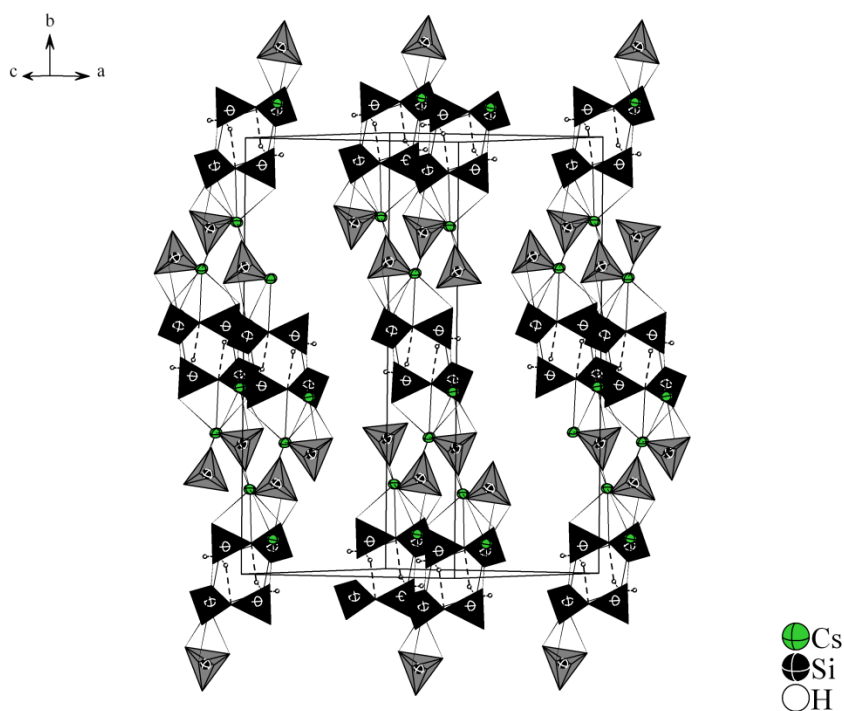
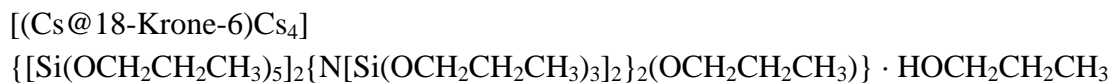
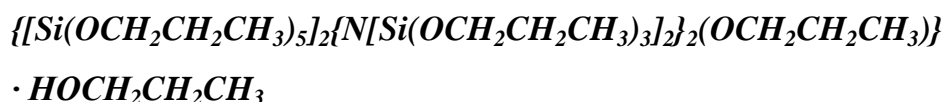


Abbildung 89. Strukturausschnitt aus $\text{Cs}_2\{[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}\}$; Anionen ohne C- und H-Atome in Polyederdarstellung gewählt (hellgrau: $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5]^-$, dunkelgrau: $\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}^-$); Cs- und Si-Atome als Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.



3.4.4 $[(\text{Cs}@18\text{-Krone-6})\text{Cs}_4]$



Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Kristalle der Titelverbindung konnten aus einem Reaktionsansatz mit 137 mg (1.0 mmol) Cäsium, 38 mg (0.1 mmol) 18-Krone-6 und 0.3 mL (1.0 mmol) TPOS in 30 mL flüssigem Ammoniak nach fünf Monaten Lagerung bei wechselnden Temperaturen zwischen $-38\text{ }^\circ\text{C}$ und $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten und ein geeignetes Exemplar am IPDS röntgenographisch charakterisiert werden.

Die Indizierung der im Orientierungsmodus erfassten Reflexe lieferte eine triklinische Zelle. Nach Aufnahme des Datensatzes wurden mit XPREP die möglichen Auslöschungsbedingungen bestimmt. Diese deuteten auf die Raumgruppe $P\bar{1}$ hin. Unter Nutzung direkter Methoden erfolgte die Lösung der Struktur in der angegebenen Raumgruppe. Weiter wurden im nächsten Schritt die Lagen von fünf Cs-, zwei N-, sechs Si-, 30 O- und 84 C-Atomen gefunden und mit SHELXL anisotrop verfeinert. Alle Atome besetzen die allgemeine Wyckoff-Lage $2i$. Die Absorptionskorrektur wurde anschließend mit PLATON durchgeführt. Hierbei ergaben sich zum Teil hohe thermische Auslenkungsparameter von acht Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom. Die Einführung geeigneter Splittpositionen verlief für alle Atome positiv. Mit Ausnahme von C(37A/B) und C(38A/B) erfolgte eine anisotrope Verfeinerung. Alle Protonen an den Kohlenstoffatomen (Ausnahme C(6), C(41): H-Atome aus Differenzfourierkarten) wurden mittels geeigneter Reitermodellen (HFIX 137 und HFIX 27) in sinnvollen Abständen konstruiert und frei verfeinert. Das Proton am Solvataalkoholmolekül wurde als Maxima aus der Differenzfourierkarte entnommen und isotrop verfeinert. Mit PLATON wurde der Datensatz auf übersehene Symmetrieelemente, sowie auf bereits vermutete Wasserstoffbrückenbindungen getestet.

Tabelle 53 enthält die gesammelten Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung.

Tabelle 53. Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung der Alkoholatverbindung.

Summenformel	C ₈₅ Si ₆ N ₂ O ₃₀ C ₈₄ H ₁₉₃
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	2544.5
Kristallgröße [mm]	0.2×0.2×0.2
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	15.889(3)
<i>b</i> [Å]	17.161(3)
<i>c</i> [Å]	24.271(5)
α [°]	105.99(3)
β [°]	100.92(3)
γ [°]	101.89(3)
Volumen [Å ³]	6012.0(2)
<i>Z</i>	2
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	1.625
Dichte [g/cm ³]	1.406
Temperatur [K]	123(2)
F(000)	2620
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–360
φ -Inkrement [°]	0.8
Belichtungszeit [min]	6
θ -Bereich [°]	1.96–25.49
Gesamtzahl der Reflexe	82238
Zahl der unabhängigen Reflexe	20841
<i>R</i> _{int}	0.0421
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	93.2
Parameter/Restraints	1221/0
GooF	0.911
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0293, 0.0648
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0435, 0.0681
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.689/–0.850

Strukturbeschreibung

Die Zusammensetzung einer Formeleinheit entspricht genau dem Inhalt der asymmetrischen Einheit, welche zweimal in der Elementarzelle enthalten ist. Als Anionen liegen je zwei symmetrieunabhängige $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5]^-$ und $\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_6]\}^-$ -Anionen, sowie ein Propanolation vor. Als Solvatmolekül kristallisiert zusätzlich ein Propanolmolekül pro Formeleinheit mit aus und bildet eine starke $\text{O}(23)\text{--H}(85\text{A})\cdots\text{O}(24)$ -Wasserstoffbrückenbindung zum Alkoholation aus. Der $\text{H}(85\text{A})\cdots\text{O}(24)$ -Abstand beträgt 1.344 \AA und ist damit fast 50% kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien für Wasserstoff und Sauerstoff. Der eingeschlossene Winkel beträgt annähernd 150° . Die Spanne der Bindungslängen für O–C- und C–C-Einheiten zwischen den nicht gesplitteten Atomen liegen bei $1.387\text{--}1.438 \text{ \AA}$ und $1.464\text{--}1.549 \text{ \AA}$ und entsprechen den bekannten Werten aus anderen vorgestellten Verbindungen. Alle anderen Abstände und Winkel zwischen den Atomen innerhalb der Anionen sind zur besseren Übersicht in Tabelle 54 dargestellt.

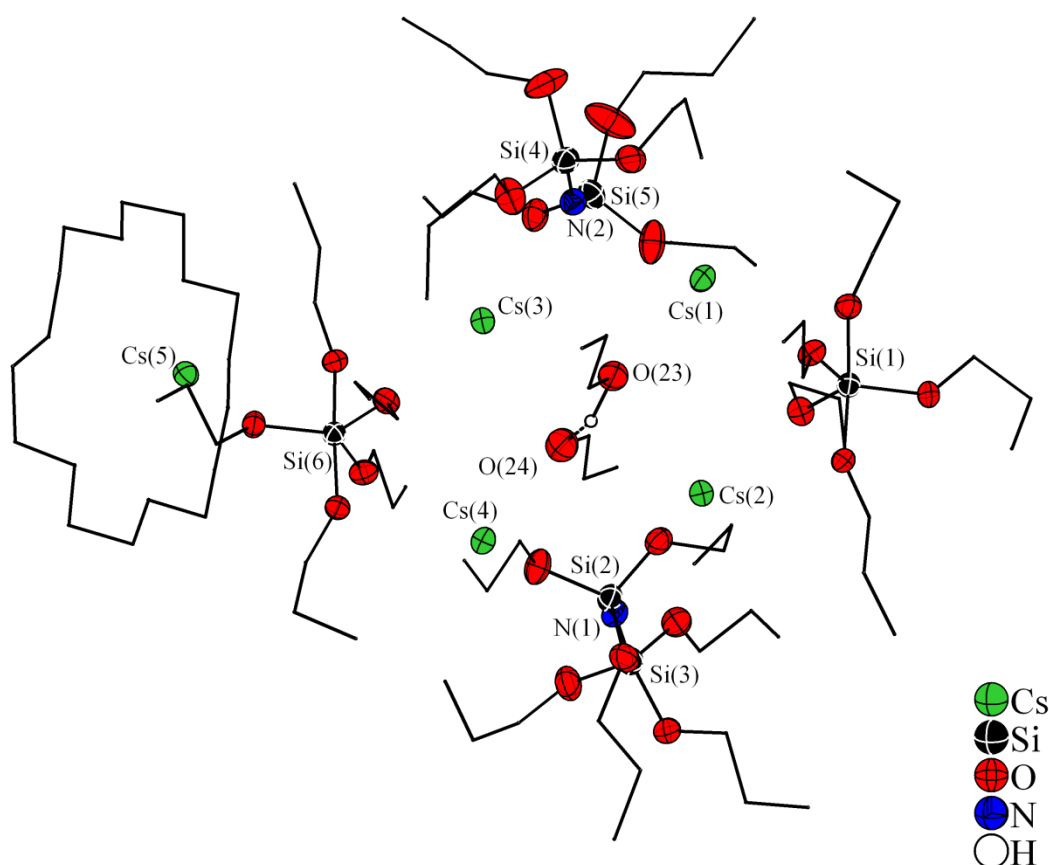


Abbildung 90. Asymmetrische Einheit der Titelverbindung mit eingezeichneter $\text{O}(23)\text{--H}(85\text{A})\cdots\text{O}(24)$ -Wasserstoffbrückenbindung; C-Atome und 18-Krone-6-Molekül ohne Protonen in Kugel-Stab-Modell dargestellt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit präsentiert.

Tabelle 54. Überblick von Si–O-, Si–N-Abständen und entsprechenden Winkeln.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]	τ-Wert
Si(1)–O(1)	1.765(2)	O(1)–Si(1)–O(2)	174.9(11)	0.84
Si(1)–O(2)	1.754(2)	O(3)–Si(1)–O(4)	124.4(13)	
Si(1)–O(3)	1.678(2)	O(3)–Si(1)–O(5)	118.2(13)	
Si(1)–O(4)	1.691(2)	O(4)–Si(1)–O(5)	117.3(13)	
Si(1)–O(5)	1.698(3)			
Si(2)–N(1)	1.629(3)			
Si(2)–O(7)	1.650(3)			
Si(2)–O(6)	1.655(3)			
Si(2)–O(8)	1.662(3)			
Si(3)–N(1)	1.625(3)	Si(2)–N(1)–Si(3)	152.2(2)	
Si(3)–O(9)	1.658(3)			
Si(3)–O(10)	1.660(3)			
Si(3)–O(11)	1.654(3)			
Si(4)–N(2)	1.630(3)			
Si(4)–O(12)	1.659(3)			
Si(4)–O(13)	1.651(3)			
Si(4)–O(14)	1.648(3)			
Si(5)–N(2)	1.630(3)	Si(4)–N(2)–Si(5)	142.1(18)	
Si(5)–O(15)	1.646(3)			
Si(5)–O(16)	1.644(3)			
Si(5)–O(17)	1.657(3)			
Si(6)–O(18)	1.756(2)	O(18)–Si(6)–O(19)	176.1(11)	0.92
Si(6)–O(19)	1.772(2)	O(20)–Si(6)–O(21)	118.8(13)	
Si(6)–O(20)	1.689(2)	O(20)–Si(6)–O(22)	120.2(13)	
Si(6)–O(21)	1.691(2)	O(21)–Si(6)–O(22)	120.9(13)	
Si(6)–O(22)	1.691(2)			

Die charakteristischen Werte der pentakoordinierten Anionen entsprechen ziemlich exakt denen aus Cs₂{[Si(OCH₂CH₂CH₃)₅]{N[Si₂(OCH₂CH₂CH₃)₅(NH₂)]} } und bleiben unkommentiert. Die unterschiedlich starke Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Geometrie ist auf die Wechselwirkungen der Anionensauerstoffatome mit den Cäsiumatomen zurückzuführen. Im Silanation Si(6) interagiert jedes der fünf O-Atome mit mindestens einem Cs-Atom. Vergleichsweise existiert im Silanation Si(1) eine freie Sauerstoffkoordinationsstelle. Die Si–O- und Si–N-Abstände in den [Bis(tripropoxysilyl)amid]-Anionen liegen in Bereichen bisher beschriebener Verbindungen. Eine Ausnahme zeigen jedoch die Si–N–Si-Gerüstwinkel beider Anionen. Mit Werten von 142.1° und 152.2° sind diese einerseits deutlich kleiner als in K{N[Si₂(OCH₂CH₃)₆] · 0.5NH₃ (171.8°, 158.1°) oder



$\text{Rb}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6]\}$ (168.1°). Andererseits sind sie doch erheblich größer als in $(\text{Na}@15\text{-Krone-5})\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_6]\}$ (137.6° , 133.1°). Ursache hierfür ist wieder die Länge der Alkylketten und der damit verbundene Platzbedarf jeder Seitenkette, was schließlich wieder einen Einfluss auf die möglichen Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den Sauerstoff- und Stickstoffatomen hat. In beiden erstgenannten Verbindungen ist der Raumanspruch der Ethoxygruppen kleiner als in der Titelverbindung, was sich in stärkeren Wechselwirkungen mit den Kationen und größeren Si–N–Si-Winkel zeigt. In $(\text{Na}@15\text{-Krone-5})\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_6]\}$ ist die Koordinationssphäre der Na-Kationen fast ausschließlich durch die Chelatliganden abgesättigt, was zur Folge hat, dass die Interaktionen zwischen dem kationischen $[(\text{Na}@15\text{-Krone-5})]^+$ -Komplex und den Heteroatomen der Anionen minimiert werden und somit das Si–N–Si-Gerüst weniger aufgeweitet ist als in der vorgestellten Alkoholatverbindung.

Wie Abbildung 91 zu entnehmen ist, sind lediglich sechs von 32 Heteroatomen nicht in die Koordinationssphären der vier kristallographisch verschiedenen Kationen und des $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexes integriert. Unter Berücksichtigung von Cs–O- und Cs–N-Abständen von $2.907\text{--}3.836\text{ \AA}$ und $3.198\text{--}3.274\text{ \AA}$ resultieren für die Cs-Atome die zum Teil niedrigen Koordinationszahlen sechs bis acht. Der Grund dafür ist wiederum zum einen beim Platzbedarf der Propylgruppen, zum anderen im Ionenradius der Kationen zu suchen. Dadurch treten teilweise Abstände von über 4.5 \AA zwischen den Atomen auf, so dass man von keinen Wechselwirkungen mehr sprechen kann. Insgesamt ergeben sich daraus elektroneutrale Einheiten, deren Zusammensetzung einer Formeleinheit der Verbindung entspricht. Diese sind in einem Ausschnitt aus der Struktur unter Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindung in Abbildung 92 gezeigt.

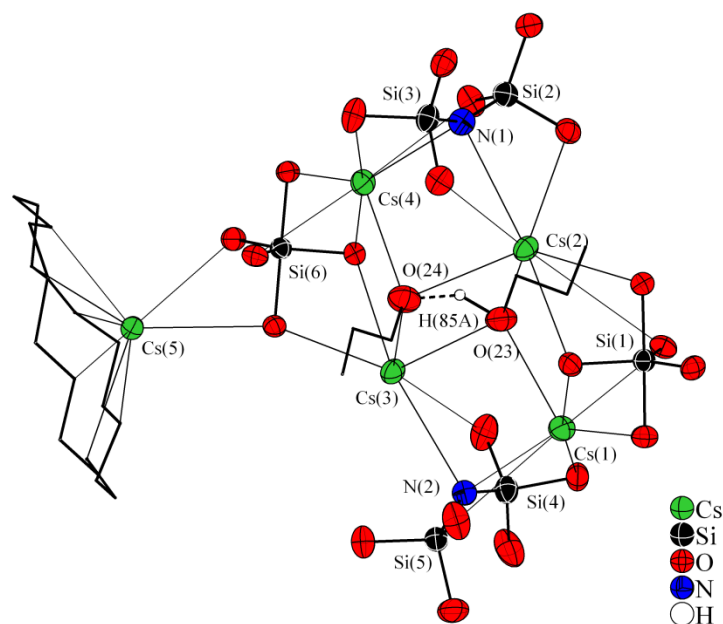


Abbildung 91. Koordinationssphäre der Anionen durch Cs-Ionen mit eingezeichneter H-Brückenbindung zwischen dem Alkoholation und dem Alkoholmolekül; Cs(5) ist 1.196 Å aus der Ebene des Kronenethermoleküls entfernt; Si-Anionen ohne C- und H-Atome dargestellt; C-Atome im 18-Krone-6-Molekül und Alkoholderivate ohne H-Atome in Kugel-Stab-Modell gezeichnet; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit präsentiert.

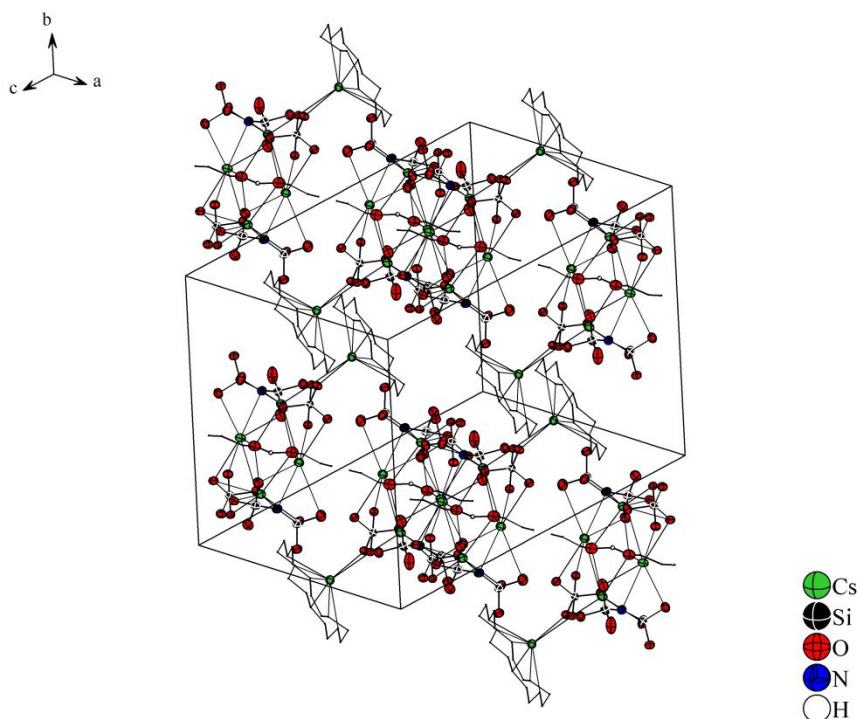


Abbildung 92. Strukturausschnitt unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen; Si-Anionen ohne C- und H-Atome gezeigt; Atome in 18-Krone-6-Molekülen und C-Atome in den Alkoholmolekülen ohne H-Atome in Kugel-Stab-Modell dargestellt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit präsentiert.

3.4.5 Zusammenfassung

Wie aus den Summenformeln der vorgestellten Verbindungen hervorgeht, beinhalten diese mehrere verschiedene Si-Anionen und meistens auch ein Solvatmolekül pro Formeleinheit. Allen Spezies ist in ihrer Struktur ein pentakoordiniertes Silanation gemeinsam. Dieses besteht in $K_2\{[Si(OCH_2CH_2CH_3)_4(NH_2)]\{N[Si_2(OCH_2CH_2CH_3)_5(NH_2)]\}\} \cdot NH_3$ aus einem mit einer NH_2 -Gruppe substituierten Derivat, $[Si(OCH_2CH_2CH_3)_4(NH_2)]^-$, welches bekanntlich den Übergangszustand im postulierten S_N2 -Mechanismus bei der Bildung von Trisilylamiden einnimmt. Als weitere anionische Komponenten sind Bis(trialkoxysilyl)amide, [(Dialkoxysilylamin)(trialkoxysilyl)]amide oder ein Propanolation mit in die Struktur eingelagert. Damit zeigt sich, dass hier, mit Ausnahme eines Trialkoxysilylamids, alle Spezies, die im Laufe der Reaktionen in Lösung gebildet werden sollen, in kristallinen Verbindungen nachgewiesen werden konnten.

Tabelle 55 zeigt nochmal die wichtigsten strukturellen Daten der Verbindungen. Der sterische Anspruch der Alkylgruppen hat primär einen wesentlichen Einfluss auf das Disilazangerüst, was die Abstände und Winkel belegen, und damit weiter auch auf die Wechselwirkung der Heteroatome mit den Kationen. Im Gegensatz dazu wird die Koordinationssphäre der Silanationen kaum von sterischen Effekten beeinflusst.

Tabelle 55. Vergleich von strukturellen Daten der charakterisierten Verbindungen.

Verbindung	Si–N–Si-Gerüst: Winkel und mittlerer Si–N-Abstand	τ -Wert
[(K@2.2.2-crypt)K] $\{[Si(OCH_3)_5]\{N[Si(OCH_3)_3]_2\}\} \cdot NH_3$	175.0°; 1.618 Å	0.88
$K_2\{[Si(OCH_2CH_2CH_3)_4(NH_2)]\{N[Si_2(OCH_2CH_2CH_3)_5(NH_2)]\}\} \cdot NH_3$	147.6°, 145.7°; 1.633 Å	0.88, 0.88
$Cs_2\{[Si(OCH_2CH_2CH_3)_5]\{N[Si_2(OCH_2CH_2CH_3)_5(NH_2)]\}\}$	147.8°; 1.634 Å	0.94
[(Cs@18-Krone-6)Cs ₄] $\{[Si(OCH_2CH_2CH_3)_5]_2\{N[Si(OCH_2CH_2CH_3)_3]_2\}_2 (OCH_2CH_2CH_3)\} \cdot HOCH_2CH_2CH_3$	152.2°, 142.1°; 1.629 Å	0.92, 0.84

3.5 Ammoniakhaltige und solvutfreie fluorierte penta- und hexakoordinierte Alkalimetall-Ethoxysilanate

3.5.1 Einführung

Wie aus den vorherigen Kapiteln 3.2 bis 3.4 hervorgeht, konnten bei der Umsetzung von Tetraalkoxysilanen mit Alkalimetallen oder Alkalimetallhydriden in An- oder Abwesenheit von Chelatliganden zahlreiche neue, zum größten Teil ammoniakhaltige Verbindungen dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Wie die Kristallstrukturanalysen zeigen, scheinen sowohl einfach negativ geladene, fünffachkoordinierte Alkoxysilanate mit hypervalentem Si-Zentralatom als auch [(Dialkoxysilylamin)(trialkoxysilyl)]amide, welche als Vorstufen von Oligosilazanen anzusehen sind, die möglichen isolierbaren Endstufen der ablaufenden Reaktionen (siehe Kapitel 4.1) zu sein. Da bei Reaktionen von gelösten Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak zwischen $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ wenig Alternativen in der Reaktionsführung zur Verfügung stehen, war der Einsatz einer neuen Eduktverbindung erforderlich. Aus diesem Grund wurde das gemäß im Kapitel 3.1.2 synthetisierte Tetrakis(2.2.2-trifluoroethoxy)silan in Reaktionen mit Alkalimetallen umgesetzt. Durch Erhöhung der Lewisacidität des Si-Atoms, hervorgerufen durch den $-I$ -Effekt der Fluoridionen, und in Anbetracht der Kettenlänge der Substituenten in $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4$, soll die Reaktionen zu längerkettigen oder cyclischen Silazanen begünstigt werden. Gleichzeitig bietet es die Voraussetzung für den Zugang zu hexakoordinierten Si-Anionen in flüssigem Ammoniak. Bekanntster Vertreter dieser Klasse ist das SiF_6^{2-} -Anion, welches seit den Arbeiten aus dem 19. Jahrhundert von *Gay-Lussac*^[86], *Davy*^[87] und *Berzelius*^[88] bekannt ist und dessen Struktur erstmals 1934 im Na_2SiF_6 ^[89] publiziert wurde. Dagegen existieren für $[\text{Si}(\text{OH}_6)]^{2-}$ ^[90] lediglich theoretische Rechnung hinsichtlich der Stabilität und Struktur. Im Gegensatz dazu publizierten *Häussermann et al.* erst kürzlich aus Röntgenbeugungsexperimenten und spektroskopischen Analysen gewonnene Daten des Hexahydridosilankomplexes $(\text{SiH}_6)^{2-}$ ^[91], welcher durch Hochdrucksynthese in K_2SiH_6 und Rb_2SiH_6 dargestellt wurde.

3.5.2 *Pentakoordinierte Alkalimetall-(2.2.2.Trifluoroethoxy)silanate mit Chelatliganden*

3.5.2.1 *(Na@15-Krone-5)[Si(OCH₂CF₃)₅] · 2NH₃*

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 18 mg (0.8 mmol) Natrium, 20 mg (0.9 mmol) 15-Krone-5 und 0.25 mL (1.0 mmol) Si(OCH₂CF₃)₄ vorgelegt und mit 30 mL getrocknetem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Nach drei Tagen Lagerung bei –38 °C war die zunächst blaue Lösung entfärbt. Innerhalb der nächsten zwei Monate bildeten sich bei –78 °C farblose, quaderförmige Kristalle aus, von denen ein Passender am IPDS charakterisiert wurde.

Die Strukturlösung gelang in der durch ADDSYM bestätigten monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit SUPERFLIP. Hierbei wurden zunächst alle Positionen der Nichtwasserstoffatome, welche auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 4e sitzen, gefunden und anschließend mit SHELXL anisotrop verfeinert. Die Absorptionskorrektur wurde mit PLATON durchgeführt. Die Positionen der Wasserstoffatome für die CH₂-Gruppen und die Kristallammoniakmoleküle wurden denen im C–H- und N–H-Abstand liegenden Maxima aus der Differenzfourierkarte zugeordnet und isotrop verfeinert. CALC-HBOND zeigte sowohl N–H···O- als auch N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen an.

Tabelle 56 enthält die Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung der Titelverbindung.

Tabelle 56. Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von (Na@15-Krone-5)[Si(OCH₂CF₃)₅] · 2NH₃.

Summenformel	NaSiO ₁₀ C ₂₀ F ₁₅ N ₂ H ₃₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	800.6
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr.14)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	9.421(19)
<i>b</i> [Å]	17.223(3)
<i>c</i> [Å]	21.362(4)
<i>β</i> [°]	96.29(3)
Volumen [Å ³]	3445.3(12)
<i>Z</i>	4
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.211
Dichte [g/cm ³]	1.543
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	1640
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
<i>φ</i> -Bereich [°]	0–189
<i>φ</i> -Inkrement [°]	1.0
Belichtungszeit [min]	11
<i>θ</i> -Bereich [°]	1.92–25.53
Gesamtzahl der Reflexe	24237
Zahl der unabhängigen Reflexe	6011
<i>R</i> _{int}	0.1548
Vollständigkeit gegenüber <i>θ</i> [%]	93.3
Parameter/Restraints	586/0
GooF	0.863
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0597, 0.1432
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1044, 0.1644
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.265/–0.258

Strukturbeschreibung

Als anionische Komponente der Verbindung liegt in der asymmetrischen Einheit der Titelverbindung ein erstmals in dieser Arbeit beschriebenes, durch fünf Trifluoroethanolatgruppen koordiniertes, einfach negativ geladenes Silikatanion vor, wie es nachstehend abgebildet ist.

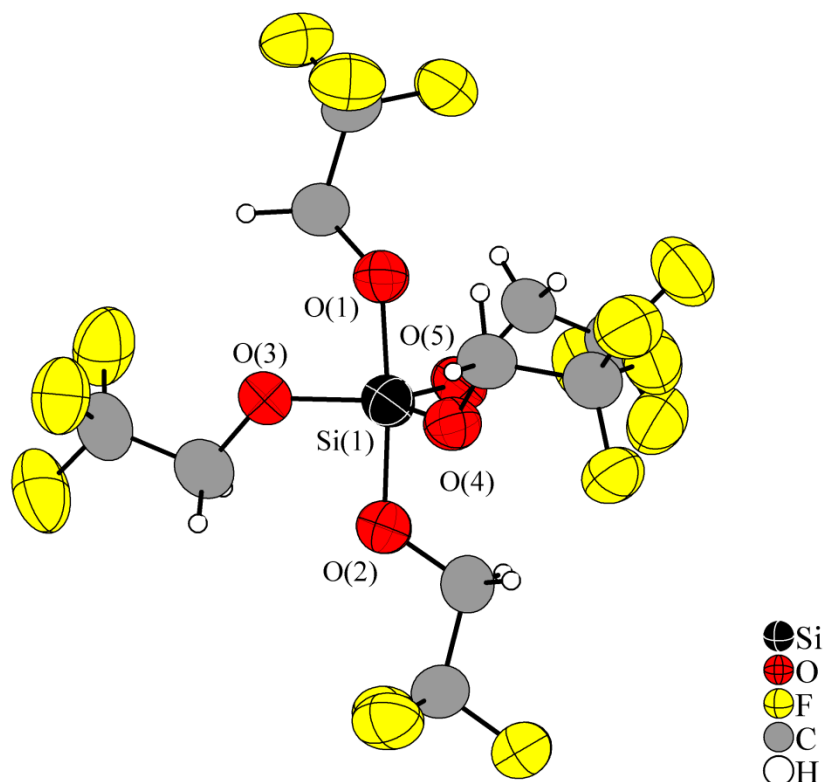


Abbildung 93. Fünffachkoordiniertes Trifluoroethoxysilanatanion in (Na@15-Krone-5)[Si(OCH₂CF₃)₅] · 2NH₃; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Struktur des Anions lässt sich auch hier als trigonal-bipyramidal ($\tau=0.84$) beschreiben. Die Si–O_{äq}-Abstände stimmen nahezu mit denen von Na[Si(OCH₂CH₃)] · NH₃ überein. Die Si–O_{ax}-Abstände sind mit 1.736 Å und 1.738 Å um 0.03–0.04 Å kürzer als im erwähnten Na-Ammoniakat und auf eine stärkere drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung zwischen den O_{ax}-Atomen und dem Zentralatom zurückzuführen. Die O–C- und C–C-Abstände innerhalb der Trifluoroethoxygruppen liegen in bekannten Bereichen von 1.371–1.415 Å und 1.467–1.499 Å. Der gemittelte C–F-Abstand beträgt 1.347 Å. Alle Abstände liegen damit in Bereichen wie sie für das Trifluoroethanolmolekül^[52] berechnet wurden.

Die einfach negative Ladung wird durch den kationischen $[(\text{Na}@15\text{-Krone-5})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplex ausgeglichen (Abbildung 94). Das Kation ist 1.038 \AA aus der Ebene des Chelatliganden herausgerückt und wird zusätzlich zu den fünf Sauerstoffatomen von den beiden Ammoniakstickstoffatomen im Abstand von 2.488 \AA und 2.548 \AA koordiniert. Die Koordinationssphäre des Natriumions ist durch die Ion-Dipol-Kontakte abgesättigt, was zur Folge hat, dass keine zusätzlichen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Kation und Anion stattfinden.

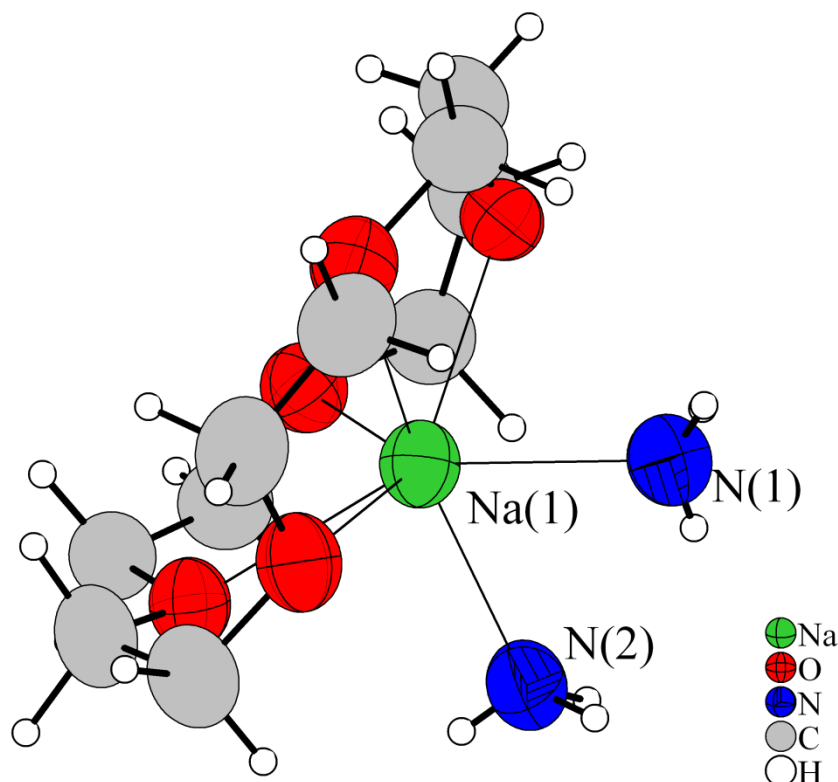


Abbildung 94. Kationischer $[(\text{Na}@15\text{-Krone-5})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplex, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit präsentiert.

Aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen Verknüpfungen zwischen den Kationenkomplexen und den Anionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Ausgehend von beiden Ammoniakmolekülen werden vier $\text{N-H}\cdots\text{F}$ - und eine $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Brückenbindung gebildet, von denen die meisten als mäßig stark einzustufen sind. Die Abstände und Winkel sind in Tabelle 57 gezeigt. Abbildung 95 und 96 zeigen die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen und das resultierende Netzwerk.

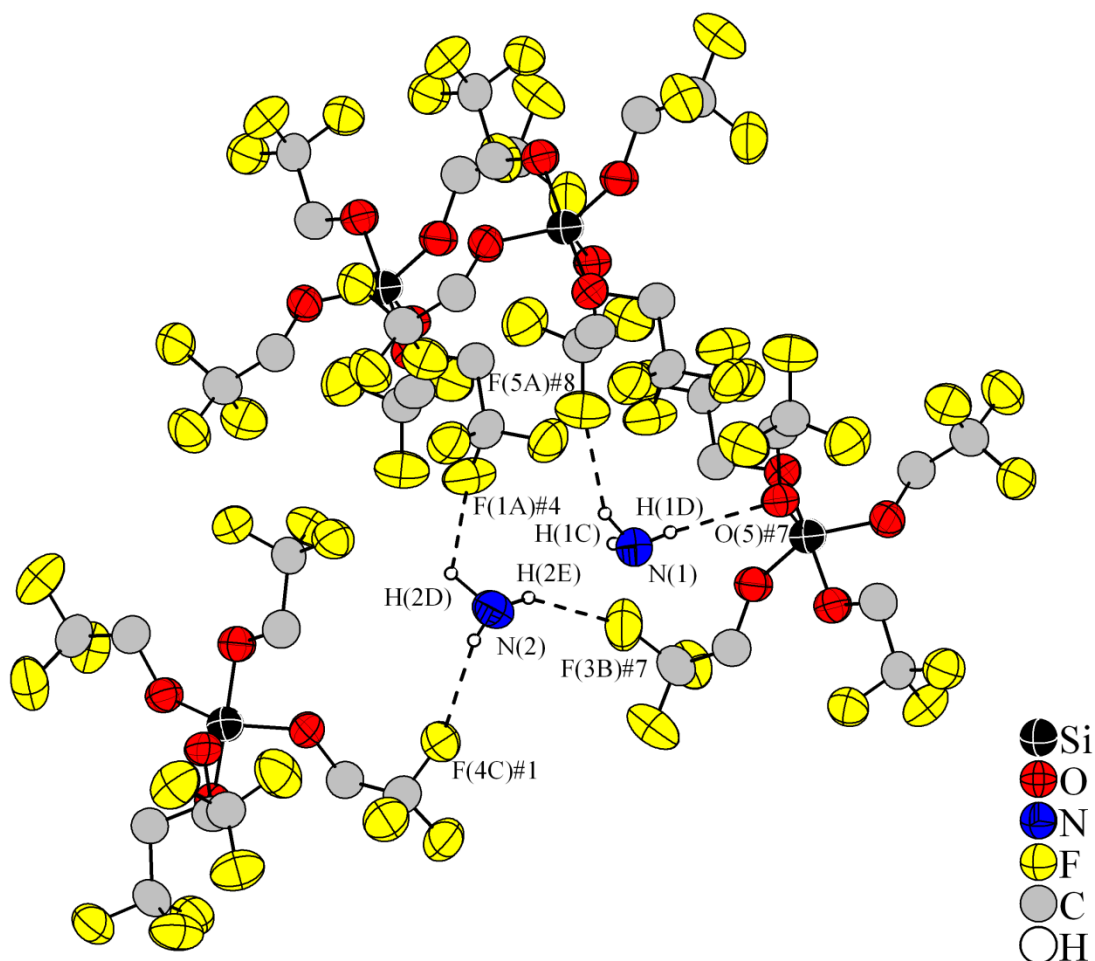


Abbildung 95. Ausgebildete Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammoniakmolekülen und Heteroatomen der Anionen; nur Ammoniakmoleküle mit H-Atomen gezeigt; Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1= $-x+0.5, y+0.5, -z+0.5$, #4= $x-1, y+1, z$, #7= $-x+1, -y+1, -z$, #8= $x, y+1, z$; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 57. Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen; Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1= $-x+0.5, y+0.5, -z+0.5$, #4= $x-1, y+1, z$, #7= $-x+1, -y+1, -z$, #8= $x, y+1, z$.

D–H···A	d(D–H) in [Å]	d(H···A) in [Å]	∠D–H···A in [°]	d(D···A) in [Å]
N(1)–H(1C)···F(5A)#8	0.986	2.365	153.0	3.275
N(1)–H(1D)···O(5)#7	0.821	2.392	147.8	3.117
N(2)–H(2C)···F(4C)#1	0.749	2.487	154.8	3.181
N(2)–H(2D)···F(1A)#4	1.140	2.569	120.6	3.299
N(2)–H(2E)···F(3B)#7	0.978	2.410	152.6	3.309

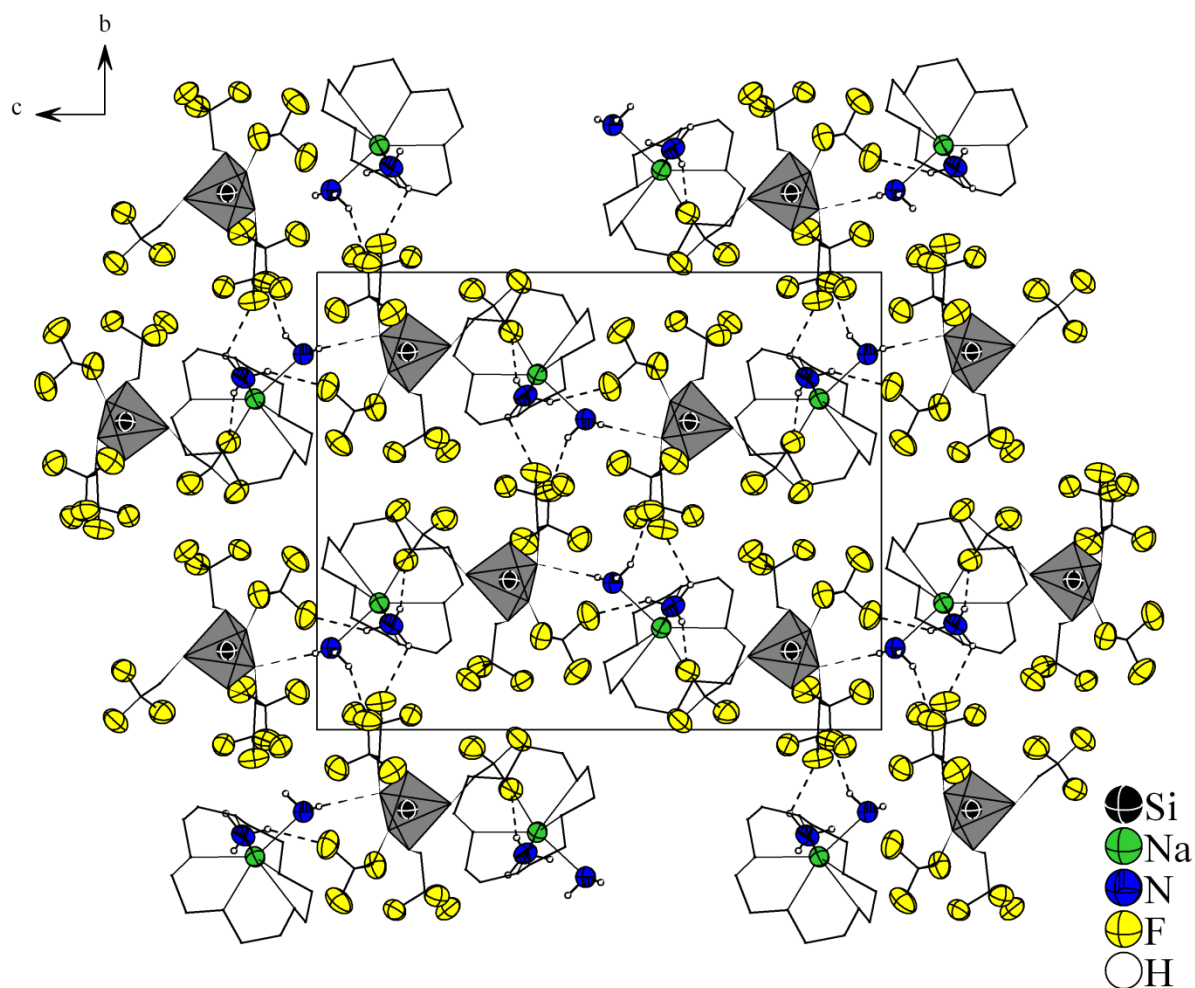


Abbildung 96. Netzwerkstruktur von $(\text{Na}@15\text{-Krone-5})[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5] \cdot 2\text{NH}_3$; 15-Krone-5-Moleküle und C-Atome der Anionen in Kugel-Stab-Modell dargestellt; nur Ammoniakmoleküle mit H-Atomen gezeigt; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

3.5.2.2 (*K@Dibenzo-18-Krone-6*)[Si(OCH₂CF₃)₅] · NH₃

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Für die Synthese der Verbindung wurden als Edukte 38 mg (1.0 mmol) Kalium, 45 mg (0.1 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 und 0.25 mL (1.0 mmol) trifluoriertes TEOS verwendet und 20 mL Ammoniak aufkondensiert. Bereits nach wenigen Tagen war die anfangs blaue Lösung bei –38 °C entfärbt. Nach Lagerung von etwa zehn Wochen bei –78 °C bildeten sich an der Schlenkgefäßwand erste farblose Kristalle aus. Nach der Isolierung einiger Kristalle aus der Ammoniaklösung wurde ein kleines Bruchstück eines augenscheinlichen Würfels röntgenographisch vermessen.

Nach Datensammlung, -reduktion und Integration der vorhandenen Reflexe konnte die Struktur mit Superflip in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden, wobei mit Ausnahme der Protonen alle Atome der asymmetrischen Einheit lokalisiert wurden. Nach anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome wurde die Absorptionskorrektur nach Optimierung der Kristallgestalt (X-SHAPE) mit X-RED durchgeführt. Die Wasserstoffatome konnten alle aus der Differenzfourierkarte entnommen und isotrop verfeinert werden. Die Abstände liegen beim Ammoniakmolekül knapp unter 1.00 Å, die der Alkylgruppen um 1.00 Å. Übersehene Symmetrieoperationen schloss PLATON aus, dafür wies es auf eine N–H···O-Brückenbindung hin. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 4e.

Die Daten zur Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 58 zusammengefasst.

Tabelle 58. Daten zur Einkristallstrukturanalyse von (K@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₂CF₃)₅] · NH₃.

Summenformel	KS ₁₀ O ₁₁ NC ₃₀ F ₁₅ H ₃₇
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	939.8
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr.14)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	17.271(4)
<i>b</i> [Å]	9.405(19)
<i>c</i> [Å]	25.404(5)
β [°]	108.02(3)
Volumen [Å ³]	3924.2(14)
<i>Z</i>	4
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.293
Dichte [g/cm ³]	1.591
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	1920
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–282.6
φ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	5
θ -Bereich [°]	2.32–25.45
Gesamtzahl der Reflexe	40888
Zahl der unabhängigen Reflexe	7189
<i>R</i> _{int}	0.0630
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	98.9
Parameter/Restraints	680/0
GooF	0.932
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0387, 0.0855
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0578, 0.0906
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.577/–0.273

Strukturbeschreibung

(K@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₂CF₃)₅] · NH₃ enthält analoge Struktur motive, wie sie in der Natriumdiammoniakatverbindung aus Kapitel 3.5.2.1 existieren.

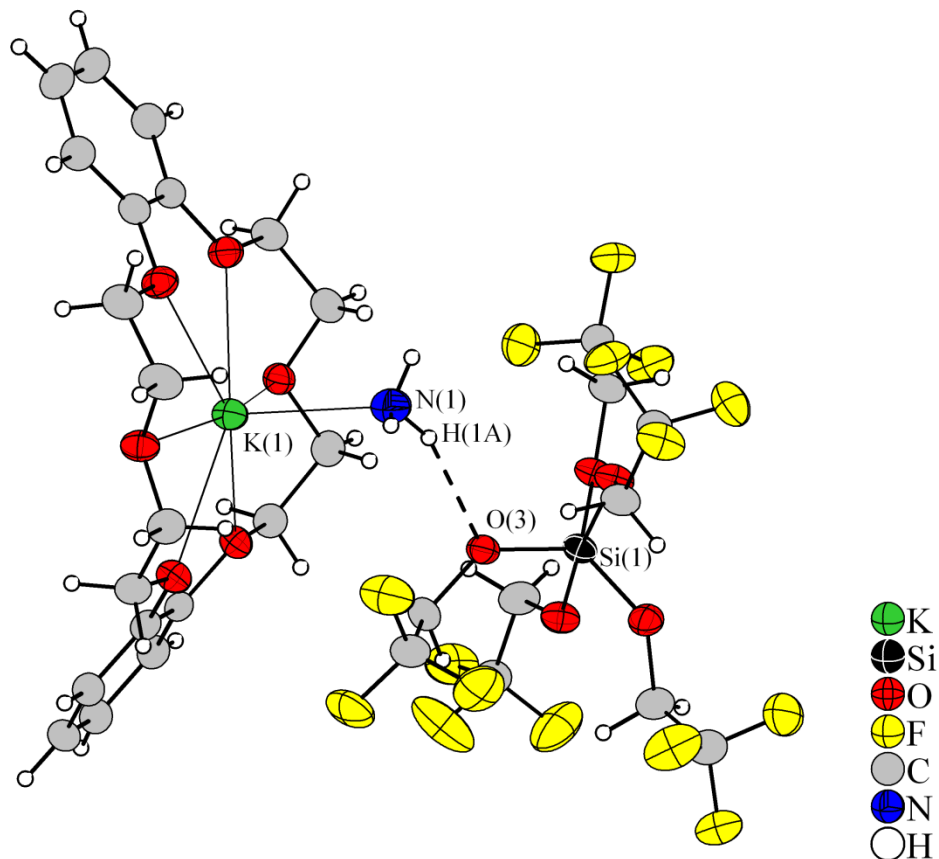


Abbildung 97. Eine Formeleinheit der Titelverbindung mit eingezeichneten Ion-Dipol-Wechselwirkungen und H-Brückenbindung; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 59. Abstände und Winkel in (K@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₂CF₃)₅] · NH₃.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]
K(1)–N(1)	2.851(3)	Si(1)–O(1)	1.739(15)	O(4)–Si(1)–O(3)	114.8(8)
K(1)–O(6)	2.742(17)	Si(1)–O(2)	1.734(15)	O(4)–Si(1)–O(5)	131.6(9)
K(1)–O(7)	2.796(17)	Si(1)–O(3)	1.694(17)	O(3)–Si(1)–O(5)	113.6(8)
K(1)–O(8)	2.804(16)	Si(1)–O(4)	1.692(17)	O(2)–Si(1)–O(1)	171.5(9)
K(1)–O(9)	2.758(16)	Si(1)–O(5)	1.698(16)		
K(1)–O(10)	2.749(16)				
K(1)–O(11)	2.798(17)	gem. O–C	1.395	τ-Wert:	0.67
		gem. C–C	1.499		
		gem. C–F	1.339		

Sowohl der Aufbau als auch die Bindungslängen des Anions stimmen mit denen aus (Na@15-Krone-5)[Si(OCH₂CF₃)₅] · 2NH₃ überein. Lediglich die trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre des Siliciumatoms ist stärker verzerrt. Mit einem τ -Wert von 0.67 weicht dieser nochmal 17% stärker von der idealen Geometrie ab als im (Na@15-Krone-5)-Derivat.

Als kationische Einheit dient hier ein [(K@Dibenzo-18-Krone-6)(NH₃)]⁺-Komplex. Die Koordinationssphäre des Kations enthält sechs Sauerstoff- und ein Stickstoffatom. Aus der Ebene des Chelatliganden ist K⁺ 0.424 Å herausgerückt. Das Ammoniakmolekül bildet als Donor eine Wasserstoffbrückenbindung zum O(3)-Atom des Anions aus. Die Verkürzung des H(1A)···O(3)-Abstands von knapp 13% gegenüber den van-der-Waals-Radien und der N(1)–H(1A)···O(3)-Winkel von 158.9° lassen eine Charakterisierung der Stärke als mäßig stark zu. Die Wechselwirkung zwischen dem Ammoniakmolekül und dem anionischen Sauerstoffatom führt zu einer Verknüpfung zwischen den ansonsten isolierten kationischen und anionischen Einheiten. Anders als in (Na@15-Krone-5)[Si(OCH₂CF₃)₅] · 2NH₃ existiert hier kein Netzwerk, sondern wie bereits mehrfach bei Verbindungen mit Chelatliganden beschrieben, diskrete, elektroneutrale Einheiten mit der Zusammensetzung einer Formeleinheit, wie sie in Abbildung 98 zu sehen sind.

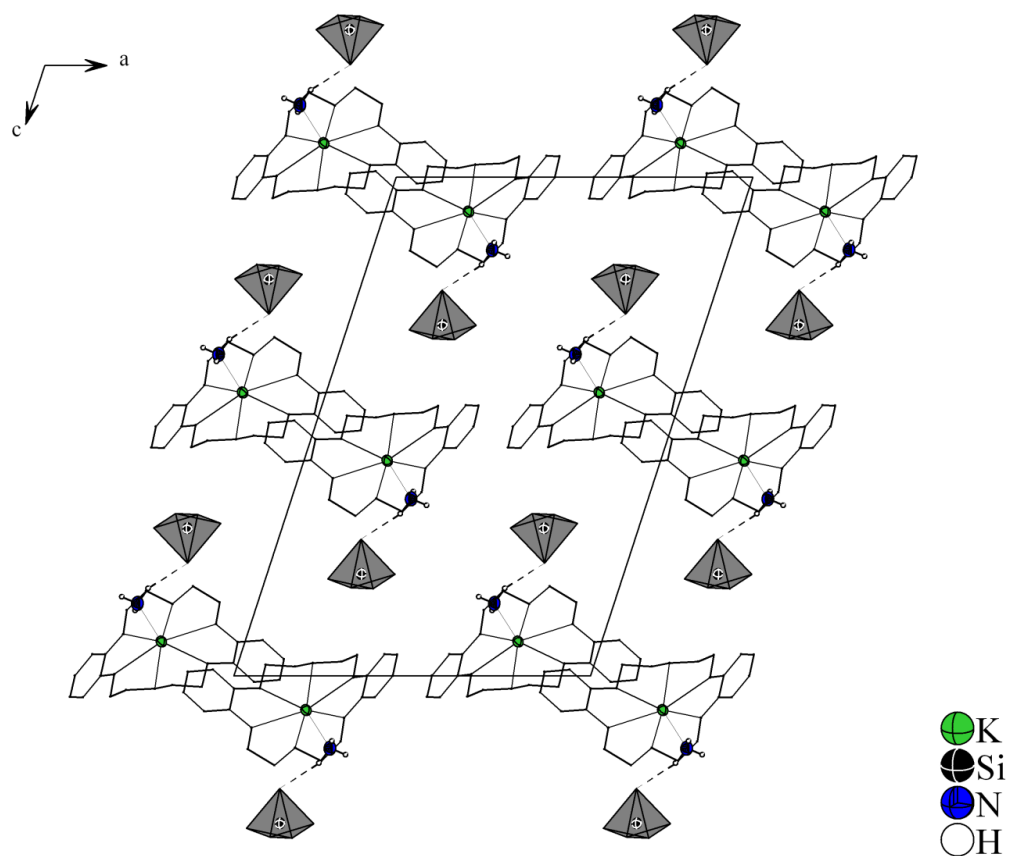


Abbildung 98. Strukturausschnitt der Titelverbindung in *ac*-Ebene gezeigt; Anionen in Form von Polyedern ohne C-, H- und F-Atome präsentiert; nur Ammoniakprotonen mitberücksichtigt; Dibenzo-18-Krone-6-Moleküle in Kugel-Stab-Modell gezeichnet; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.5.2.3 (Rb@2.2.2-crypt)[Si(OCH₂CF₃)₅]

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Es wurden 134 mg (1.6 mmol) Rubidium, 60 mg (0.2 mmol) 2.2.2-crypt und 0.25 mL (1.0 mmol) Si(OCH₂CF₃)₄ in ein dreifach ausgeheiztes Schlenkrohr eingewogen. Im Anschluss daran wurden ca. 25 mL trockenes, flüssiges Ammoniak unter sofortiger Blaufärbung der Lösung aufkondensiert. Nach zwei Monaten Lagerung bei –38 °C konnten farblose, klare Kristalle isoliert werden. An einem geeigneten Kristall konnte eine Röntgenstrukturanalyse am IPDS durchgeführt werden.

Die Indizierung lieferte eine orthorhombische Zelle, für welche die Raumgruppe *Pbca* bestimmt werden konnte. Vor der Absorptionskorrektur konnten mit Hilfe des Programmpaketes X-RED/X-SHAPE beide Schweratome, Rubidium und Silicium, mit Superflip lokalisiert werden. Die anschließende anisotrope Verfeinerung der Maxima der Differenzfourierkarte mit SHELXL lieferte die zur Komplettierung der Summenformel sowie asymmetrischen Einheit benötigten Leichtatome Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Alle Atome liegen auf der Wyckoff-Lage 8c. Die Wasserstoffatome des Chelatligandmoleküls wurden aus der Differenzfouriersynthese entnommen und in den üblichen Abständen um 1.00 Å isotrop verfeinert. Die richtige Wahl des Kristallsystems und der Raumgruppe wurde mit ADDSYM überprüft.

Tabelle 60 enthält die Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von (Rb@2.2.2-crypt)[Si(OCH₂CF₃)₅].

Tabelle 60. Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von (Rb@2.2.2-crypt)[Si(OCH₂CF₃)₅].

Summenformel	RbSiO ₁₁ C ₂₈ F ₁₅ N ₂ H ₄₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	985.2
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	15.769(3)
<i>b</i> [Å]	21.114(4)
<i>c</i> [Å]	25.175(5)
Volumen [Å ³]	8382.0(3)
<i>Z</i>	8
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	1.330
Dichte [g/cm ³]	1.561
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	4016
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–140.4
φ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	5
θ -Bereich [°]	2.07–25.49
Gesamtzahl der Reflexe	42297
Zahl der unabhängigen Reflexe	7726
<i>R</i> _{int}	0.0738
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.2
Parameter/Restraints	707/0
GooF	0.856
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.0384, 0.0699
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0770, 0.0773
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.524/–0.225

Strukturbeschreibung

Das hier vorliegende Anion unterscheidet sich zum [Si(OCH₂CF₃)₅][−]-Ion von (K@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₂CF₃)₅] · NH₃ in keiner Weise. Alle charakteristischen Daten wie Bindungslängen und -winkel sowie der Winkel-Struktur-Parameter sind analog. Dies wird in Tabelle 61 verdeutlicht.

Im kationischen [Rb@2.2.2-crypt]⁺-Komplex (siehe Abbildung 99), indem das Alkalimetall zentral im Hohlraum des Liganden sitzt, ist die Koordinationssphäre des Rubidiumatoms durch die Heteroatome vollkommen abgesättigt. Dies hat zur Folge, dass die Titelverbindung ohne zusätzliche Ammoniakmoleküle auskristallisiert. Somit liegen, wie der Ausschnitt aus der Elementarzelle in Abbildung 100 zeigt, isolierte Kationenkomplexe und pentakoordinierte Silanationen nebeneinander vor.

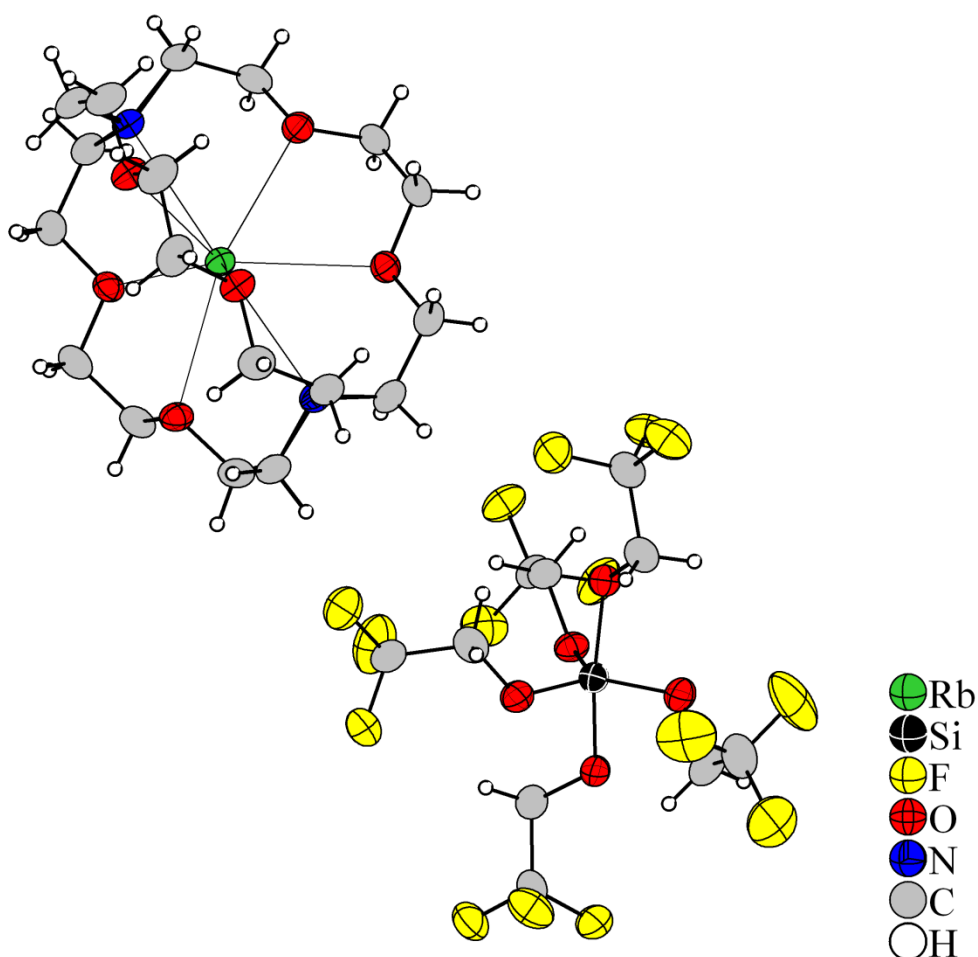
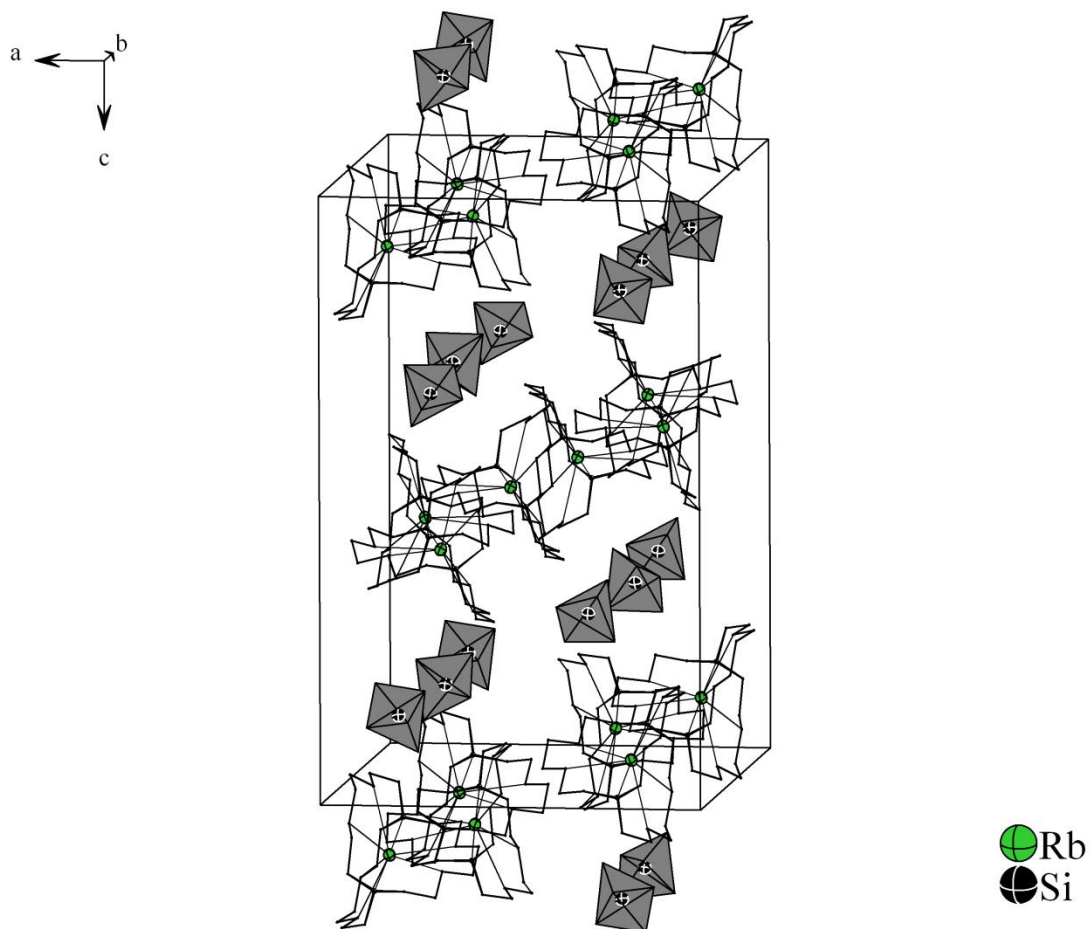


Abbildung 99. Asymmetrische Einheit von (Rb@2.2.2-crypt)[Si(OCH₂CF₃)₅] unter Berücksichtigung der Ion-Dipol-Wechselwirkungen; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit präsentiert.

Tabelle 61. Abstände, Winkel und τ -Wert in pentakoordinierten Silanatanion.

Atome	Abstände in [Å]	Atome	Winkel in [°]
Si(1)–O(1)	1.748(2)	O(1)–Si(1)–O(2)	171.3(13)
Si(1)–O(2)	1.731(2)	O(3)–Si(1)–O(5)	130.6(13)
Si(1)–O(3)	1.684(3)	O(4)–Si(1)–O(3)	114.7(14)
Si(1)–O(4)	1.677(3)	O(4)–Si(1)–O(5)	114.7(13)
Si(1)–O(5)	1.689(3)		
gem. O–C	1.392	τ-Wert:	0.68
gem. C–C	1.490		
gem. C–F	1.335		

**Abbildung 100.** Strukturausschnitt aus (Rb@2.2.2-crypt)[Si(OCH₂CF₃)₅]; 2.2.2-crypt-Moleküle ohne Protonen in Kugel-Stab-Modell dargestellt; Anionen in Form von Polyeder ohne C-, H- und F-Atome gezeigt; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit präsentiert.

Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum der Titelverbindung (Abbildung 101) erkennt man die sehr schwache N–H-Deformationsbande bei 1696 cm^{-1} , die auf Lösungsmittelreste des flüssigen Ammoniaks zurückzuführen sind, zumal innerhalb der Kristallstruktur keine Solvatmoleküle enthalten sind. Die starke asymmetrische Si–O-Streckschwingung der trigonal-bipyramidalen Si–O₅-Einheit ist im Verhältnis zu den nichtfluorierten Pentamethoxysilanatanionen stärker in den energieärmeren Bereich verschoben und bei 713 cm^{-1} und 705 cm^{-1} zu finden.

Die vollständige Zuordnung der charakteristischen Schwingungen ist in Tabelle 62 zusammengefasst. Auf ein Raman-Spektrum wurde aufgrund fehlender Vergleichsspektren und -daten verzichtet.

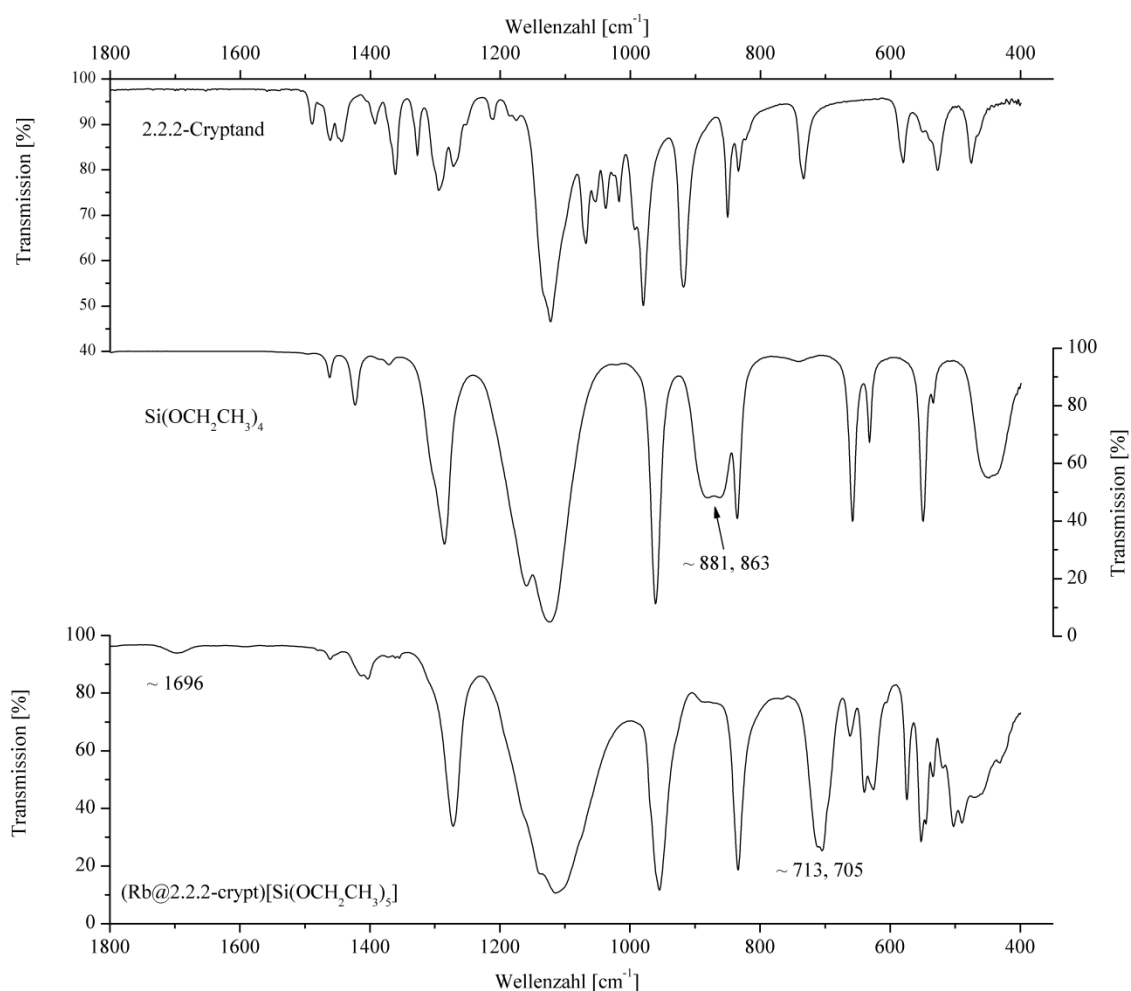


Abbildung 101. IR-Spektrum von $(\text{Rb}@2.2.2\text{-crypt})[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5]$.

Tabelle 62. Daten zur IR-Spektroskopie; Wellenzahlen in [cm⁻¹] angegeben.

(Rb@2.2.2-crypt)[Si(OCH ₂ CH ₃) ₅]	Si(OCH ₂ CF ₃) ₄	Zuordnung
2946 (sh), 2901 (w) 2871 (w)	2968 (w) 2906 (w)	C–H-Streckschwingungen
1696 (m)		N–H-Deformationsschwingung
1480 (w) 1461 (w)	1463 (m) 1423 (m)	C–H-Deformationsschwingungen
1413 (w), 1403 (w)	1387 (sh)	
1371 (w), 1361 (w), 1355 (w)	1371 (sh)	
1272 (s)	1286 (s)	C–C-Streckschwingung
1140 (sh), 1115 (s)	1160 (s), 1124 (s)	C–H-Deformationsschwingungen, C–F- und asym. C–O-Streckschwingungen
955 (s)	961 (s)	C–H-Deformationsschwingung
834 (s)	836 (s)	sym. C–F-Streckschwingung
713 (sh), 705 (s)	881 (s), 863 (s)	asym. Si–O-Streckschwingung
661 (m) 639 (s), 626 (s)	659 (s) 633 (s)	C–F-Deformationsschwingungen
574 (s)	550 (s)	
553 (s), 545 (m), 534 (m)	534 (w)	
519 (w), 502 (m), 490 (m), 471 (w), 431 (w)	448 (s)	C–C-Deformationsschwingungen

3.5.3 Hexakoordinierte Alkalimetall-(2.2.2.Trifluoroethoxy)silanate ohne Chelatliganden

3.5.3.1 Na₂[Si(OCH₂CF₃)₆] · 6NH₃

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Kristalle der Hexaammoniakatverbindung konnten aus zwei verschiedenen Reaktionsansätzen gewonnen werden. Im ersten Ansatz wurde 23 mg (1.0 mmol) Na eingewogen und mit 0.25 mL (1.0 mmol) fluoriertem TEOS in 20 mL Ammoniak umgesetzt. Der andere Ansatz enthielt zusätzlich zu den analogen Einwaagen noch 45 mg (0.1 mmol) Dibenzo-18-Krone-6. Beide Lösungen entfärbten sich innerhalb von sieben Tagen bei –38 °C und wurden dann zur Kristallbildung für acht Wochen bei –78 °C aufbewahrt. An einem würfelförmigen, farblosen Kristall aus dem zweiten Schlenkrohr konnte eine röntgenographische Charakterisierung am IPDS durchgeführt werden.

Bereits nach wenigen Aufnahmen im Orientierungsmodus konnte anhand der erfassten Reflexe ein hochsymmetrisches Kristallsystem gefunden werden. Nachdem die Messung durchgeführt war, gelang die Lösung der Struktur in der durch XPREP vorgeschlagen trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit Superflip. Hierbei wurden sofort alle neun Atome der asymmetrischen Einheit lokalisiert. Die anisotrope Verfeinerung erfolgte mit SHELXL, die Absorptionskorrektur mit X-RED/X-SHAPE. Die schweren Atome Natrium und Silicium sitzen auf den Wyckoff-Positionen 6c und 3b, alle Leichtatome auf der speziellen Lage 18f. Die zur Komplementierung der Summenformel benötigten Wasserstoffatome wurden als Maxima aus der Differenzfourierkarte entnommen und isotrop verfeinert. Wie CALC-HBOND bestätigte, bildet das Kristallammoniakmolekül zwei kristallographisch verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei symmetrieunabhängigen Fluoratomen aus.

Die Daten der Einkristallstrukturanalyse, Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 63 zusammengefasst.

Tabelle 63. Daten der Einkristallstrukturanalyse, Strukturlösung und -verfeinerung.

Summenformel	$\text{Na}_2\text{SiO}_6\text{C}_{12}\text{F}_{18}\text{N}_6\text{H}_{30}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	770.5
Kristallgröße [mm]	$0.1\times 0.1\times 0.1$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Zellparameter	
a [Å]	15.250(2)
c [Å]	11.219(2)
Volumen [Å ³]	2259.6(6)
Z	3
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.257
Dichte [g/cm ³]	1.699
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	1170
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–200
φ -Inkrement [°]	1.0
Belichtungszeit [min]	3
θ -Bereich [°]	2.38–25.35
Gesamtzahl der Reflexe	5698
Zahl der unabhängigen Reflexe	931
R_{int}	0.0434
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	100.0
Parameter/Restraints	89/0
GooF	1.069
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0279, 0.0764
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0316, 0.0791
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.351/–0.169

Strukturbeschreibung

Durch Anwendung der Symmetrieeoperationen an den Atomen der asymmetrischen Einheit entsteht das hier erstmals vorgestellte, bisher noch nicht strukturell charakterisierte [Si(OCH₂CF₃)₆]²⁻-Anion. Das Zentralatom wird von sechs Sauerstoffatomen der Trifluoroethoxygruppen oktaedrisch koordiniert, siehe Abbildung 102. Alle Si–O-Bindungenlängen sind nahezu identisch und etwas kürzer als in semiempirischen Berechnungen für [Si(OH)₆]²⁻[⁹⁰] ermittelt. Die O–Si–O-Winkel im Oktaeder betragen im Mittel 180° und 90°. Alle übrigen Bindungslängen liegen in den Bereichen der pentakoordinierten fluorierten Silanationen und betragen im Einzelnen für die O–C-Einheit 1.393 Å, die C–C- und C–F-Fragmente 1.506 Å und 1.346 Å.

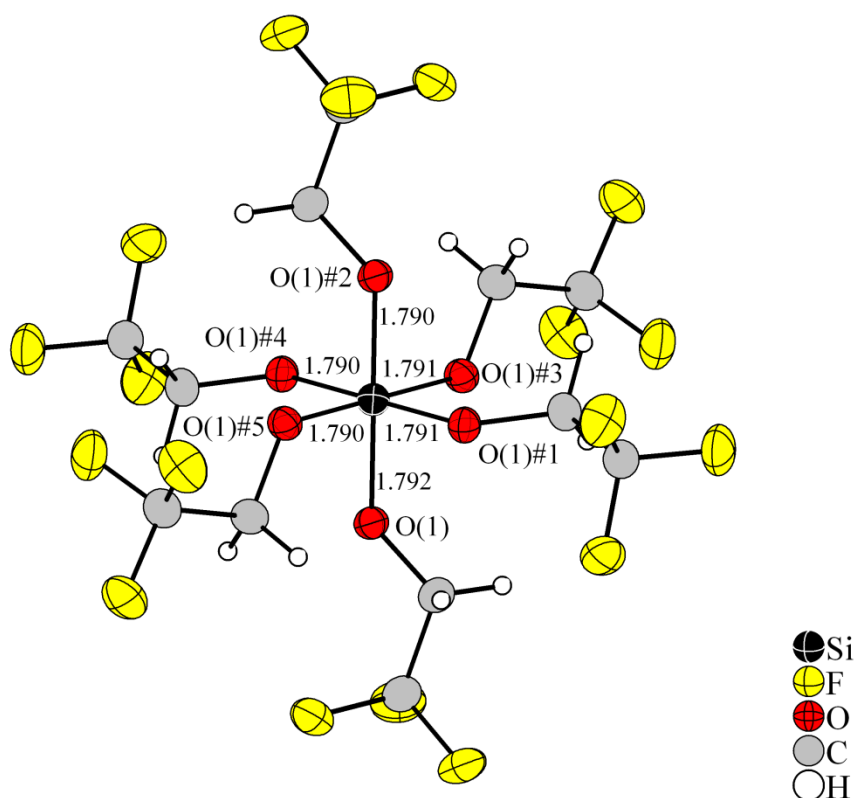


Abbildung 102. Zweifach negativ geladenes [Si(OCH₂CF₃)₆]²⁻-Anion der Titelverbindung; Bindungslängen in [Å] angegeben; Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1= $x-y+0.67$, $x+0.33$, $-z+0.33$, #2= $-x+0.67$, $-y+1.33$, $-z+0.33$, #3= $-y+1$, $x-y+1$, z , #4= $-x+y$, $-x+1$, z , #5= $y-0.33$, $-x+y+0.33$, $-z+0.33$, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit präsentiert.

Die zweifach negative Ladung des Anions wird durch zwei Natriumkationen pro Formeleinheit kompensiert. An das Natriumatom koordinieren trigonal-antiprismatisch in

Abständen zwischen 2.441 Å und 2.499 Å drei Sauerstoffatome der Anionen sowie drei Stickstoffatome. Daraus resultieren neutrale Einheiten mit der Zusammensetzung einer Formeleinheit, wie Abbildung 103 verdeutlicht.

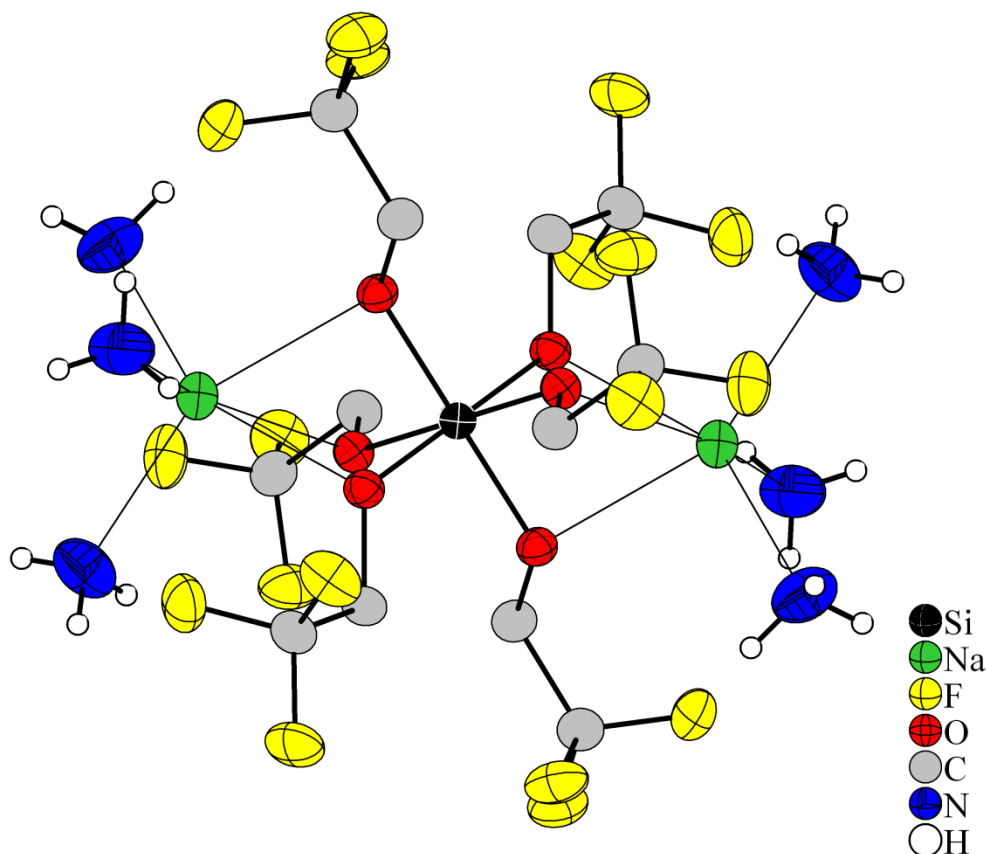


Abbildung 103. Eine Formeleinheit der Titelverbindung mit eingezeichneten Ion-Dipol-Kontakten sowie Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den O-Atomen des Anions; Darstellung der Anionen ohne H-Atome gewählt; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Ammoniakmoleküle bilden, wie bereits erwähnt, N–H...F-Brückenbindungen aus und sind in Tabelle 64 zusammengefasst. Diese zeigt, dass die Verkürzung des H(1A)···F(2)- und H(1B)···F(1)#5-Abstandes bei maximal zwei Prozent liegt und somit aufgrund des Winkels und der Richtungspräferenz einerseits als mäßig stark und andererseits als schwach einzustufen sind, analog zu $(\text{Na}@15\text{-Krone-5})[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5] \cdot 2\text{NH}_3$. Dennoch resultiert auf Basis der Wasserstoffbrückenbindungen ein dreidimensionales Netzwerk, welches die diskreten, ionengepaarten Einheiten miteinander verknüpft und in Abbildung 104 dargestellt ist.

Tabelle 64. Wasserstoffbrückenbindungen, Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome:

#5=y-0.33, -x+y+0.33, -z+0.33.

D-H...A	d(D-H) in[Å]	d(H...A) in [Å]	∠D-H...A in [°]	d(D...A) in [Å]
N(1)-H(1A)...F(2)	0.845	2.516	158.5	3.316
N(1)-H(1B)...F(1)#5	0.889	2.588	115.9	3.081

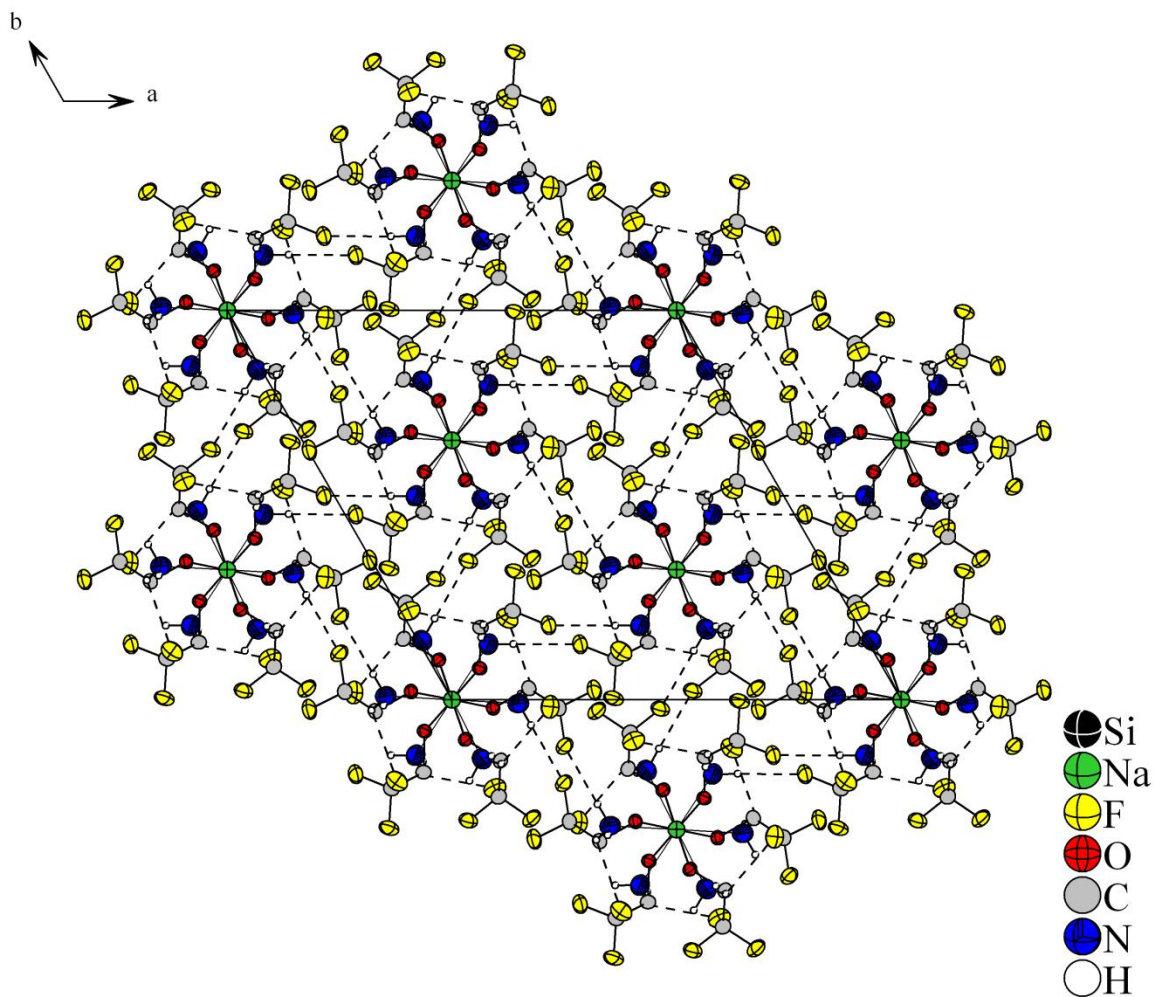


Abbildung 104. Dreidimensionales Netzwerk infolge von N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen; nur Ammoniakmoleküle mit H-Atomen versehen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Spektroskopische Untersuchungen

Das in Abbildung 105 aufgenommene IR-Spektrum zeigt eine Bande für die N–H-Deformationsschwingung bei 1693 cm^{-1} . Diese sind im Gegensatz zu den bis jetzt vorgestellten N–H-Verschiebungen von Ammoniakmolekülen geringfügig zu höheren Energien verschoben. Auch gegenüber der N–H-Deformationsschwingung im kristallinen Ammoniakmolekül^[92] bei 61 K oder 107 K ist die Bande um etwa 80 cm^{-1} energetisch höher liegend. Die mittelstarke Bande der asymmetrischen Si–O-Streckschwingung findet man bei etwa 722 cm^{-1} , die zusätzlich bei 710 cm^{-1} eine kleine Schulter aufweist. Gegenüber der Doppelbande der Eduktverbindung ist diese um 160 cm^{-1} „rotverschoben“ und zeigt damit den analogen Trend zur Bindungsverlängerung aus den bereits bekannten pentakoordinierten nicht fluorierten Silanationen, wenn auch im stärkeren Maße. Die Differenz der Energiewerte der Si–O₆-Streckschwingungen zwischen der Edukt- und Produktspezies entspricht nahezu dem Energiewert, wie dieser in (Rb@2.2.2-crypt)[Si(OCH₂CF₃)₅] zu finden ist. Die ähnlichen Energiewerte für die Verschiebungen der Si–O-Streckschwingungen in den fluorierten Silanationen sind sinnvoll und spiegeln ähnliche Atomabstände wieder. Letzteres wird klar, wenn man die mittlern Atomabstände der Si–O₅-Einheiten im [Si(OCH₂CF₃)₅][–]-Ion denen des Si–O₆-Oktaedergerüsts im [Si(OCH₂CF₃)₅]^{2–}-Anion gegenüber stellt. Im einfach negativ geladenen Anion liegen die mittleren Abstände, je nach Position des Liganden, bei 1.740 Å und 1.683 Å , im Dianion bei 1.791 Å . In Tabelle 65 sind alle weiteren Banden den entsprechenden Schwingungen zugeordnet.

Ein entsprechendes Raman-Spektrum konnte nicht reproduziert werden, da die Probe beim Messvorgang augenscheinlich kaputt ging.

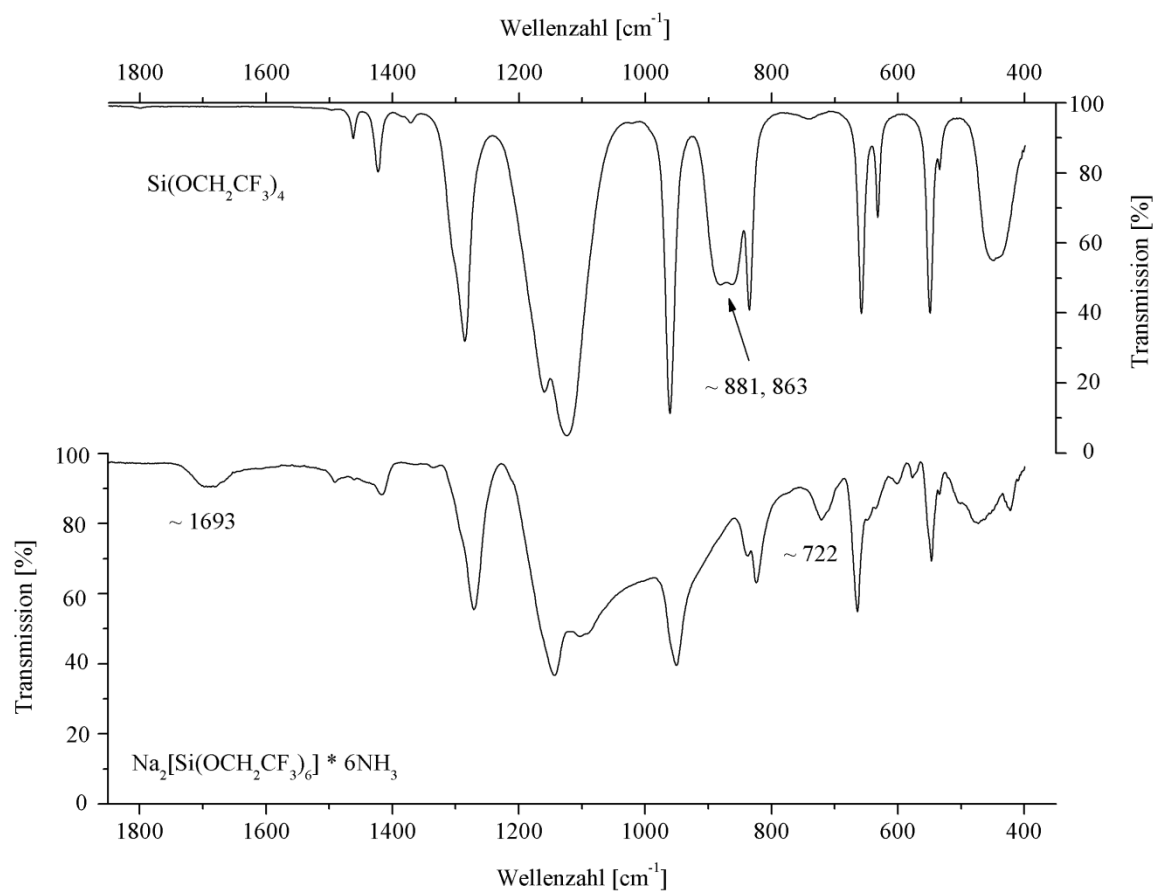


Abbildung 105. IR-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6] \cdot 6\text{NH}_3$.

Tabelle 65. Daten zur IR-Spektroskopie; Wellenzahlen in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben

$\text{Na}_2[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6] \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4$	Zuordnung
2939 (w)	2968 (w)	C–H-Streckschwingungen
2882 (w)	2906 (w)	
1693 (m)		N–H-Deformationsschwingung
1492 (m)	1463 (m)	C–H-Deformationsschwingungen
1462 (m)	1423 (m)	
1417 (s)	1387 (sh)	
1363 (w)	1371 (sh)	
1338 (w)		
1271 (s)	1286 (s)	C–C-Streckschwingung
1144 (s)	1160 (s)	C–H-Deformationsschwingungen, C–F- und asym. C–O-Streckschwingungen
1103 (s)	1124(s)	
951 (s)	961 (s)	C–H-Deformationsschwingung
	881 (s)	asym. Si–O-Streckschwingung
	863 (s)	
824 (s)	836 (s)	sym. C–F-Streckschwingung
722 (m)		asym. Si–O-Streckschwingungen
709 (sh)		
664 (s), 648 (sh), 635 (sh)	659 (s)	C–F-Deformationsschwingungen
602 (m)	633 (s)	
577 (m)		
547(s)	550 (s)	C–F-Deformationsschwingungen
534 (w)	534 (w)	
472 (m)		C–C-Deformationsschwingungen
422 (m)	448 (s)	

3.5.3.2 Cs₂[Si(OCH₂CF₃)₆] · 4NH₃

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In 20 mL getrocknetem Ammoniak wurden 250 mg (1.9 mmol) destilliertes Cäsium und 0.25 mL (1.0 mmol) Si(OCH₂CF₃)₄ bei –78 °C umgesetzt und anschließend für drei Tage bei –38 °C gelagert. Innerhalb dieses Zeitraums verschwand die Blaufärbung und es bildeten sich binnen der nächsten acht Wochen farblose Kristalle am Boden des Schlenkrohrs aus. Nach Isolierung mehrerer stäbchenförmiger Kristalle aus der Reaktionslösung wurde ein passendes Exemplar am IPDS vermessen. Es wurde zwar ein vollständiger Datensatz aufgenommen, zum Lösen der Struktur wurden aber nur die Platten bis knapp 100° verwendet. Zu diesem Zeitpunkt fiel das Messgerät aus und der Goniometerkopf war anscheinend aus der zentralen Position heraus gedreht, was sich darin äußerte, dass der R_{int} -Wert trotz guter Intensitäten der gemessenen Reflexe rapide anstieg.

Trotz des unvollständigen Datensatzes (95.5% Vollständigkeit gegenüber Theta) konnte die Struktur in der mit XPREP gefundenen Raumgruppe $P2_1/n$ mit Superflip gelöst werden. Dabei wurden die Lagen zweier Cs-, eines Si- und der 40 Leichtatome auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 4e gefunden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome und empirischer Absorptionskorrektur blieb eine hohe Restelektronendichte zurück, was die Lokalisation der Protonen unmöglich machte. Diese wurden mit geeigneten Reitermodellen (HFIX 23 und HFIX 137) geometrisch erzeugt. Ein Teil der Restelektronendichte befindet sich 1.00 Å um die Kationen. Des Weiteren existieren vier große Maxima, welche sich im Abstand zwischen 1.10–1.47 Å um drei F-Atome und 1.52 Å um ein C-Atom befinden und nicht zugewiesen werden konnten. Vermutlich sind die Maxima auf zum Teil fehlgeordnete Trifluormethylgruppen zurückzuführen, obwohl exakte Hinweise auf etwaige Fehlordnungen entsprechender Atome nicht gegeben waren.

Die Daten zur Strukturcharakterisierung, -lösung und -verfeinerung sind in Tabelle 66 aufgelistet.

Tabelle 66. Daten zur Strukturcharakterisierung, -lösung und -verfeinerung von Cs₂[Si(OCH₂CF₃)₆] · 4NH₃.

Summenformel	Cs ₂ SiO ₆ C ₁₂ F ₁₈ N ₄ H ₂₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	956.3
Kristallgröße [mm]	0.2×0.2×0.2
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr.14)
Zellparameter	
<i>a</i> [Å]	12.714(3)
<i>b</i> [Å]	13.988(3)
<i>c</i> [Å]	17.818(4)
<i>β</i> [°]	93.95(3)
Volumen [Å ³]	3161.1(11)
<i>Z</i>	4
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	2.483
Dichte [g/cm ³]	2.009
Temperatur [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	1832
Röntgenquelle	Mo- <i>K</i> _α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
<i>φ</i> -Bereich [°]	0–96.8
<i>φ</i> -Inkrement [°]	1.1
Belichtungszeit [min]	6
<i>θ</i> -Bereich [°]	2.04–25.46
Gesamtzahl der Reflexe	11248
Zahl der unabhängigen Reflexe	5592
<i>R</i> _{int}	0.1355
Vollständigkeit gegenüber <i>θ</i> [%]	95.5
Parameter/Restraints	392/0
GooF	1.058
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² > 2σ(<i>I</i>))	0.1004, 0.2710
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1222, 0.2867
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	4.787/–1.930

Strukturbeschreibung

Zentraler Baustein innerhalb der asymmetrischen Einheit, deren Inhalt einer Formeleinheit entspricht (Abbildung 106), stellt das bereits im vorherigen Kapitel vorgestellte Silanatdianion dar, welches viermal in der Elementarzelle enthalten ist. Das durch sechs Sauerstoffatome oktaedrisch koordinierte Anion weist die analogen Werte für Bindungslängen und -winkel auf, wie sie in Na₂[Si(OCH₂CF₃)₆] · 6NH₃ zu finden sind.

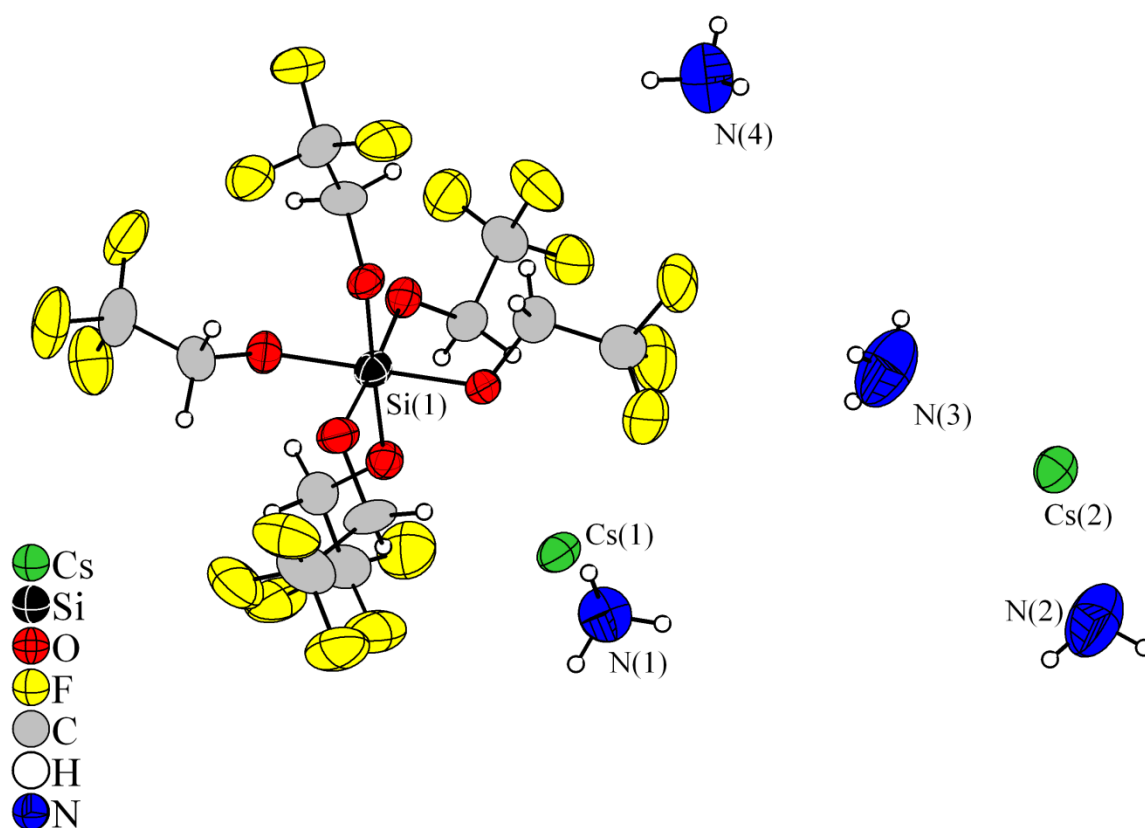


Abbildung 106. Asymmetrische Einheit von Cs₂[Si(OCH₂CF₃)₆] · 4NH₃; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit präsentiert; gemittelte Abstände und Winkel in [Å] und [°]: Si–O: 1.789, O–C: 1.387, C–C: 1.490, C–F: 1.344 und O–Si–O: 177.0, 90.0.

Zum Ladungsausgleich dienen hier zwei symmetrieunabhängige Cäsiumkationen, deren Koordinationssphäre mit O-, N- und F-Atomen abgesättigt ist. Cs(1) wechselwirkt mit zwölf Koordinationspartnern, Cs(2) hingegen nur mit zehn. Hierfür wurden die Abstände zwischen 3.044 Å und 3.542 Å berücksichtigt. Daraus resultiert ein eng gepacktes dreidimensionales

Netzwerk, welches noch dichter wird, wenn man zusätzlich die N–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen wie in Abbildung 107 beachtet.

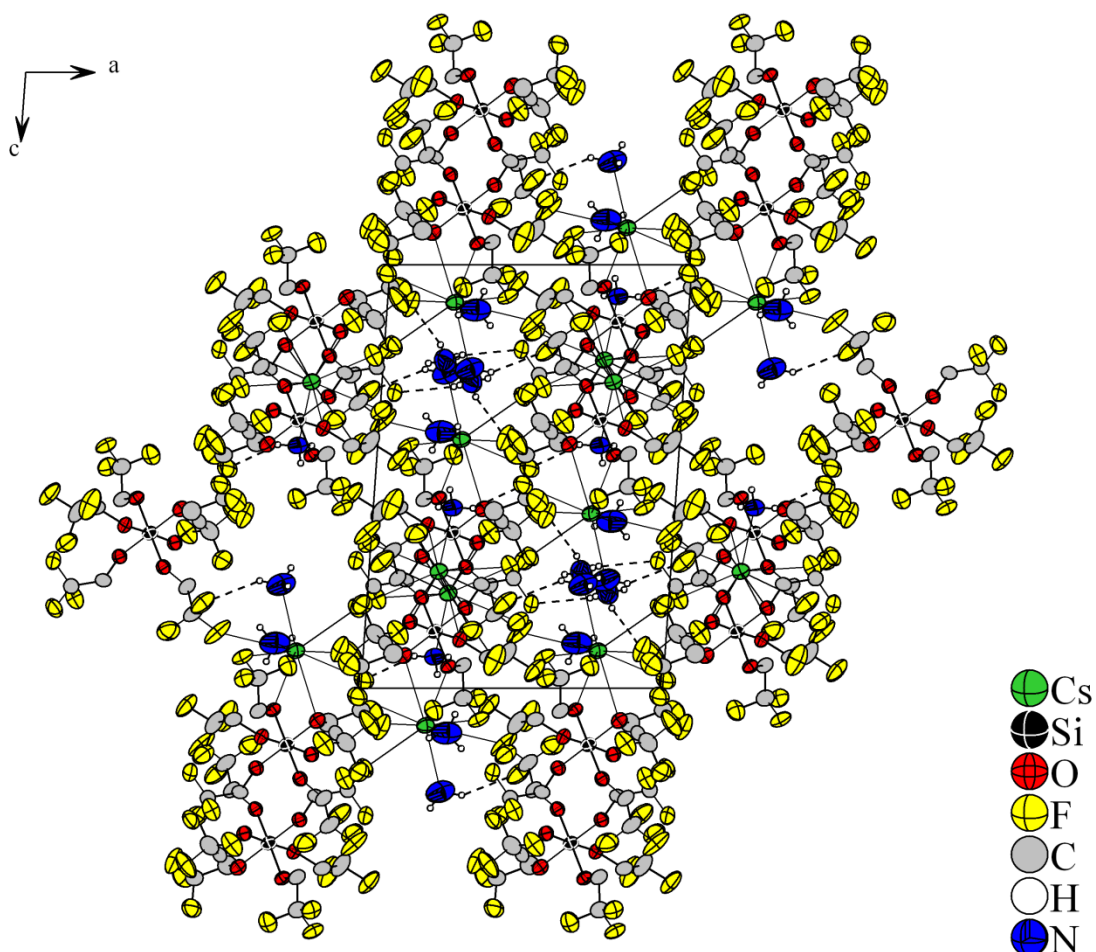


Abbildung 107. Strukturausschnitt des dreidimensionalen Netzwerks, dargestellt in *ac*-Ebene unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen; nur Ammoniakprotonen berücksichtigt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Spektroskopische Untersuchungen

Sowohl die N–H-Deformations- als auch die asymmetrische Si–O-Streckschwingung des Tetraammoniakats zeigen die gleichen Trends wie in Na₂[Si(OCH₂CF₃)₆] · 6NH₃ (vgl. Abbildung 108). Die Streckschwingung der Si–O₆-Einheit zeigt eine starke Schwingungsbande bei 702 cm⁻¹ mit einer zusätzlichen Schulter bei 710 cm⁻¹, welche somit energetisch fast 170 cm⁻¹ niedriger liegt. Alle weiteren im Spektrum sichtbaren Schwingungen sind in Tabelle 67 zusammengefasst.

Ein Raman-Spektrum konnte nicht aufgezeichnet werden.

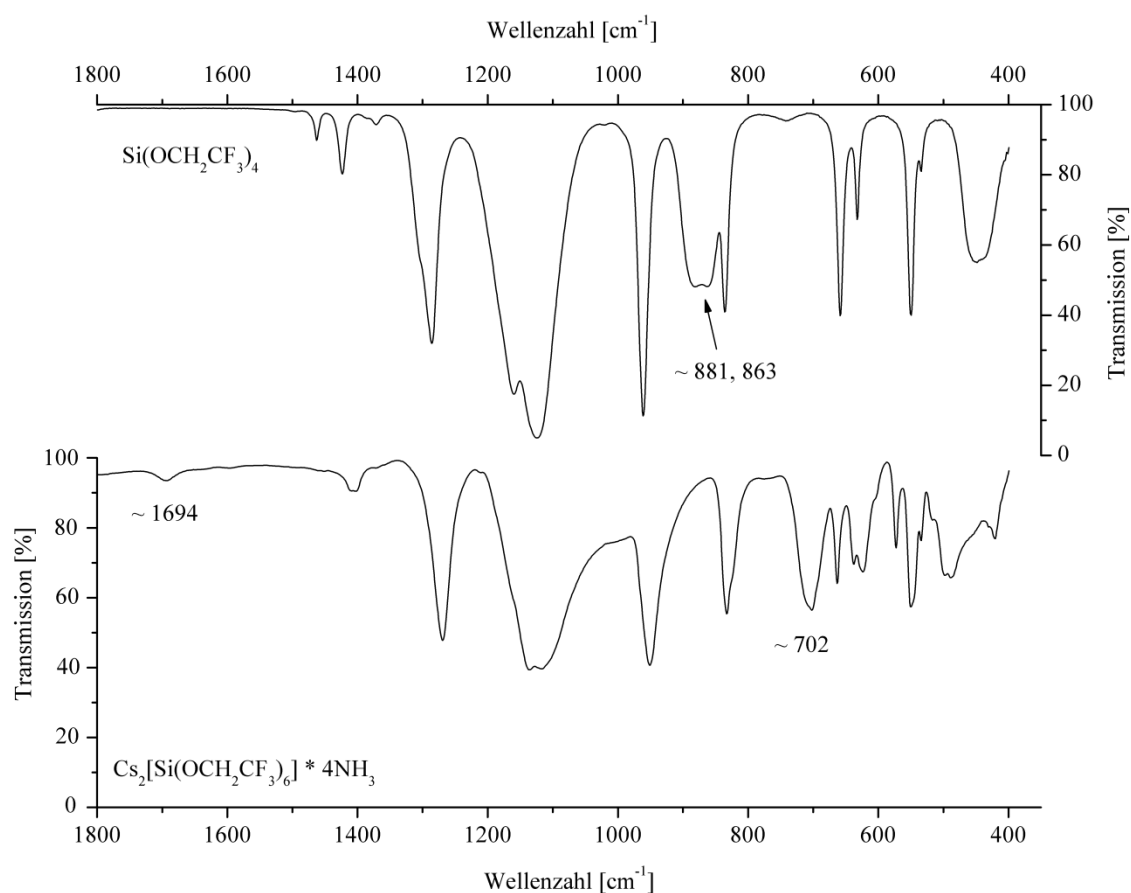


Abbildung 108. IR-Spektrum von Cs₂[Si(OCH₂CF₃)₆] · 4NH₃.

Tabelle 67. Daten zur IR-Spektroskopie; Wellenzahlen in [cm⁻¹] angegeben.

Cs ₂ [Si(OCH ₂ CF ₃) ₆] · 4NH ₃	Si(OCH ₂ CF ₃) ₄	Zuordnung
2941 (w)	2968 (w)	C–H-Streckschwingungen
2868 (m)	2906 (w)	
1694 (m)		N–H-Deformationsschwingung
1451 (sh)	1463 (m)	C–H-Deformationsschwingungen
1403 (w)	1423 (m)	
1370 (sh)	1387 (sh)	
	1371 (sh)	
1269 (s)	1286 (s)	C–C-Streckschwingung
1136 (s)	1160 (s)	C–H-Deformationsschwingungen, C–F- und asym. C–O-Streckschwingungen
1117 (s)	1124(s)	
952 (s)	961 (s)	C–H-Deformationsschwingung
	881 (s)	asym. Si–O-Streckschwingung
	863 (s)	
833 (s)	836 (s)	sym. C–F-Streckschwingungen
822 (sh)		
710 (sh)		asym. Si–O-Streckschwingungen
702 (s)		
663 (s)	659 (s)	C–F-Deformationsschwingungen
638 (s)	633 (s)	
624 (s)		
573 (s)		keine Zuordnung getroffen
550 (s)	550 (s)	C–F-Deformationsschwingungen
534 (s)	534 (w)	
517 (w)		
498 (m)		C–C-Deformationsschwingungen
489 (m)	448 (s)	
420 (m)		

3.5.4 Zusammenfassung und Diskussion

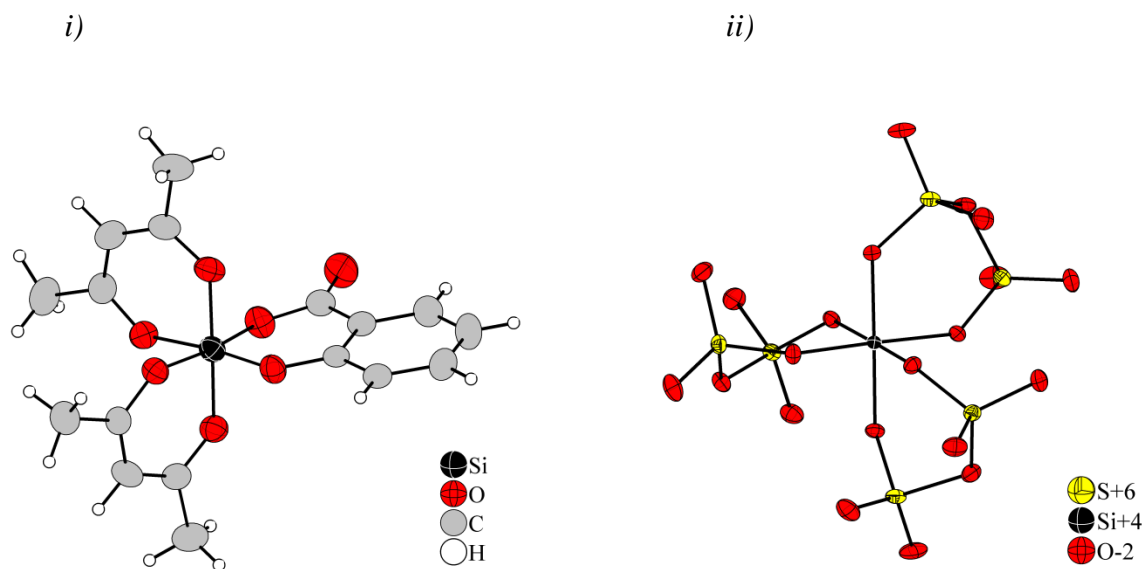
Mit und ohne Zusatz von chelatisierenden Reagenzien war es infolge der Umsetzungen von Alkalimetallen mit $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4$ möglich, Verbindungen sowohl mit trigonal-bipyramidal gebauten anionischen $\text{Si}-\text{O}_5$ -Einheiten als auch erstmals durch nichtchelatisierend wirkende Reste oktaedrisch gebundene, dianionische Silanationen mit $\text{Si}-\text{O}_6$ -Fragmenten in flüssigem Ammoniak zu stabilisieren und aus dem Solvens zu isolieren und abschließend strukturell zu charakterisieren. Hierbei ließ sich feststellen, dass die in Lösung ablaufenden Reaktionen bei geeigneten großen Kationen auf der Stufe des Monoanions stoppen. Auffallend ist dabei eine teilweise stärker verzerrte Koordinationsgeometrie des Zentralatoms in den fluorierten Anionen, deren Winkel-Struktur-Parameter in Tabelle 67 nochmal gezeigt sind. Zurückzuführen ist die größere Abweichung von der idealen Geometrie auf stärkere drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen ($3z-4e^-$) zwischen den Atomen in axialen Positionen und dem Zentralatom, als vergleichsweise in den Ammoniakaten $\text{Na}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$ und $[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})\text{Rb}][\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$.

Tabelle 68. Vergleich der Winkel-Struktur-Parameter in ausgewählten Verbindungen.

Verbindung	τ -Wert
$(\text{Na}@15\text{-Krone-5})[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5] \cdot 2\text{NH}_3$	0.84
$(\text{K}@Dibenzo-18\text{-Krone-6})[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$	0.67
$(\text{Rb}@2.2.2\text{-crypt})[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5]$	0.68
$\text{Na}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$	0.91, 0.92
$[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})\text{Rb}][\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]_2 \cdot \text{NH}_3$	0.86, 0.97

Existieren aber lediglich solvatisierte und nichtchelatisierte Kationen in Lösung, ist das Monoanion eine reaktive Zwischenstufe und reagiert unter Erhöhung der Koordinationszahl des Zentralatoms zum dianionischen, hexakoordinierten Silikat weiter. Mit steigender Koordinationszahl am Si-Atom verlängern sich folglich die Si-O-Abstände. Die Bindungsverhältnisse innerhalb der $\text{Si}-\text{O}_6$ -Einheiten stellen, wie für diese Oktaeder üblich, $3z-4e^-$ -Wechselwirkungen dar. Das $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6]^{2-}$ -Ion wurde als anionische Komponente in der Na-Hexaammoniakat- und Cs-Tetraammoniakatverbindung durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert. Weiter konnten in IR-Spektren die zu niedrigeren Energien verschobenen Si-O-Streckschwingungen nachgewiesen werden. Außerdem zeigen diese, dass sich auch nach dem Abzug des Lösungsmittels die Produkte nicht unmittelbar zersetzen. Das Anion stellt den dritten Vertreter dianionischer, hypervalenter Siliciumspezies dar, deren

Koordinationssphäre aus sechs äquivalenten einzähnigen Substituenten aufgebaut ist. In der Chemie der Silicium-Sauerstoff-Verbindungen existieren lediglich röntgenographische Daten von der Si-O_6 -Einheit aus dem Stishovit^[93], einer Hochdruckmodifikation von Siliciumdioxid. Des Weiteren kommen in den Kristallstrukturen der Silikate $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ^[94] und BaSi_4O_9 ^[95] neben klassischen Si-O_4 -Tetraedern auch Si-O_6 -Oktaeder vor. Eine Zusammenfassung über weitere geladene und neutrale Verbindungen mit Si-O_6 -Bausteinen wurde 2003 durch *R. Tacke* und *S. Seiler* geliefert^[14]. Ein aktuelleres Beispiel eines neutralen oktaedrischen Si-Komplexes mit mehrzähnigen, verschiedenen Liganden wurde 2007 ebenfalls von *R. Tacke et al.* publiziert^[16] und ist in Abbildung 109i gezeigt. *Wickleder et. al* publizierten 2011 die Kristallstrukturen von $\text{M}_2[\text{Si}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Cs}$). Hierbei wurden erstmals anorganische Anionen (Disulfatspezies) als Chelatliganden zum Aufbau der oktaedrischen Si-Koordinationssphäre verwendet (siehe Abbildung 109ii)^[96]. Auf weitere literaturbekannte Beispiele sechsfachkoordinierter Silane, in denen verschiedene Lewis-Basen unterschiedlicher Elektronegativitäten als Substituenten ihren Einsatz fanden, wurde bereits an früheren Stellen in dieser Arbeit hingewiesen.



Abbildungen 109. Verbindungen mit Si-O_6 -Gerüst:

- i) Neutraler Si-Komplex, Bis[acetylacetonato(1-)-O,O'] [salicylato(2-)-O¹,O³] Silicium(IV);
 ii) $[\text{Si}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]^{2-}$ -Anion in $\text{Na}_2[\text{Si}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$;

Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Daten der fluorierten Derivate aus den Röntgenbeugungsexperimenten ließen Analysen vorhandener N–H...A-Brückenbindungen (A=F, O) zu. Wie Tabelle 69 belegt, zeigen die in Silanatammoniakaten vorliegenden N–H...F-Wasserstoffbrückenbindungen analoge Merkmale hinsichtlich der Stärkecharakterisierung und der Ausbildung des Strukturmotivs, wie literaturbekanntes $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2]^{[97]}$ und $[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3^{[98]}$.

Tabelle 69. Vergleich von N–H...F-Wasserstoffbrückenbindungen in ausgewählten Verbindungen.

Verbindung	d(D–H) in [Å]	d(H...F) in [Å]	∠N–H...F in [°]	d(N...F) in [Å]	Strukturmotiv
(Na@15-Krone-5) $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5] \cdot 2\text{NH}_3$	0.986, 0.749, 1.140, 0.978	2.365, 2.487, 2.569, 2.410	153.0, 154.8, 120.6, 152.6	3.275, 3.181, 3.299, 3.309	Netzwerk
$\text{Na}_2[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6] \cdot 6\text{NH}_3$	0.845, 0.889	2.516, 2.588	158.5, 115.9	3.316, 3.081	Netzwerk
$[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$					
Ammoniak am Si-Atom	0.867	2.083	171.2	2.943	Netzwerk
Kristallammoniak	0.861, 0.865	2.460, 2.482	149.2, 163.2	3.230, 3.319	
$[\text{SiF}_4(\text{NH}_3)_2]$	0.817, 0.759, 0.812	2.229, 2.551, 2.194, 2.119	163.8, 137.0, 169.1, 167.4	3.022, 3.197, 2.942, 2.917	Netzwerk

Bezüglich der Intention, einen Zugang zu höher koordinierten Organosilikatverbindungen in flüssigem Ammoniak zu ermöglichen, konnten keine längerkettigen Silazane dargestellt werden. Demnach war der sterische Anspruch der fluorsubstituierten Reste zu klein, um in die Region der Trialkoxysilylamide und deren Verbindungen vorzustoßen. Einen Ausweg könnte das in Analogie zum Tetraisopropoxysilan leicht synthetisierbare Tetrakis(1.1.1.3.3.3-hexafluoro-2-propoxy)silan^[99], $\text{Si}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4$, bieten. Des Weiteren hat ein größerer Zusatz von Alkalimetallamiden oder -hydriden einen Amidüberschuss in der Reaktionslösung zur Folge. Dieser sollte weitere Substitutionsschritte am Trisilylgerüst der Silanzanderivate einleiten und somit den Aufbau weiterer Si–N-Bindungen bewirken.

3.6 Zusätzliche Verbindungen

3.6.1 Einführung

Im Rahmen der behandelten Themengebiete während der Diplomarbeits- und Promotionszeit konnten in mehreren unterschiedlichen Reaktionen zusätzliche Reaktionsprodukte, zum Teil bereits literaturbekannt, röntgenographisch charakterisiert werden. Diese werden in folgendem Kapitel kurz vorgestellt.

3.6.2 $[Cu(NH_3)_6](CH_3CO_2)_2 \cdot 2NH_3$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Kristalle der Acetatverbindung wurden aus einem Ansatz erhalten und am IPDS vermessen, indem nominell 205 mg (0.6 mmol) CuH_4TeO_6 , ein eigenständig zur Diplomarbeitszeit hergestelltes Kupfertellurat, in 20 mL NH_3 umgesetzt wurde. Offenbar war das Tellurat noch mit Kupferacetat-Heptahydrat verunreinigt, welches für dessen Darstellung benutzt wurde. Die blau-grünen Kristalle bildeten sich binnen zehn Wochen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ aus.

Die Lösung des Datensatzes gelang mit Superflip in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und lieferte zunächst die Position eines Kupferatoms auf der speziellen Lage $1h$. In weiteren anisotropen Verfeinerungszyklen mit SHELXL ergaben sich die acht Nichtwasserstoffatome (zwei C- und O-, vier N-Atome) welche alle die allgemeine Wyckoff-Position $2i$ einnehmen. Nach empirischer Absorptionskorrektur konnten die H-Atome aus der Differenzfourierkarte entnommen und isotrop in Abständen von 1.00 \AA um das N- oder C-Atom verfeinert werden. Die Richtigkeit der Raumgruppe wurde mit ADDSYM kontrolliert, CALC-HBOND zeigte mehrere H-Brückenbindungen an.

Tabelle 70 enthält die Daten zur röntgenographischen Charakterisierung, sowie zur Strukturlösung und -verfeinerung.

Tabelle 70. Daten zur röntgenographischen Charakterisierung, Strukturlösung und -verfeinerung.

Summenformel	$\text{CuC}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{H}_{30}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	317.9
Kristallgröße [mm]	$0.1\times 0.1\times 0.1$
Kristallfarbe	blau-grün
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	
a [Å]	6.469(13)
b [Å]	6.788(14)
c [Å]	9.417(19)
α [°]	80.04(3)
β [°]	72.73(3)
γ [°]	85.31(3)
Volumen [Å ³]	388.7(14)
Z	1
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	1.423
Dichte [g/cm ³]	1.358
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	171
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–301
φ -Inkrement [°]	1.0
Belichtungszeit [min]	16
θ -Bereich [°]	2.29–25.81
Gesamtzahl der Reflexe	4121
Zahl der unabhängigen Reflexe	1388
R_{int}	0.0308
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	93.0
Parameter/Restraints	139/0
GooF	0.959
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0263, 0.0582
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0322, 0.0596
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.300/–0.398

Strukturbeschreibung

Wie bereits erwähnt, nimmt das Cu-Atom die spezielle Lage $1h$ ein und sitzt somit auf einem Inversionszentrum. Durch Anwendung der Punktspiegelung vervollständigt sich die Koordinationssphäre des Kations, so dass es von sechs Ammoniakmolekülen umgeben ist. Die Molekülgestalt lässt sich als tetragonale Bipyramide beschreiben. Die Abstände zwischen dem Zentralatom und den Ammoniakmolekülen in äquatorialer und axialer Position, welche der Abbildung 110 zu entnehmen sind, verdeutlichen die bekannte *Jahn-Teller-Verzerrung*^[100] für ein $\text{Cu}^{\text{II}}-d^9$ -Atom. Wie aus Tabelle 71 hervorgeht, stimmen die Abstände innerhalb des dikationischen Kupferhexaamminkomplexes einerseits nahezu mit denen von *T. Scheubeck*^[45] oder dem von *H. Scheubeck* charakterisierten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ überein. Andererseits sind diese auch mit jenen im bereits seit 1967 bekannten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ^[101] oder zu den in der Gasphase für das $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Ion mittels DFT-Rechnungen^[102] ermittelten Abständen fast identisch.

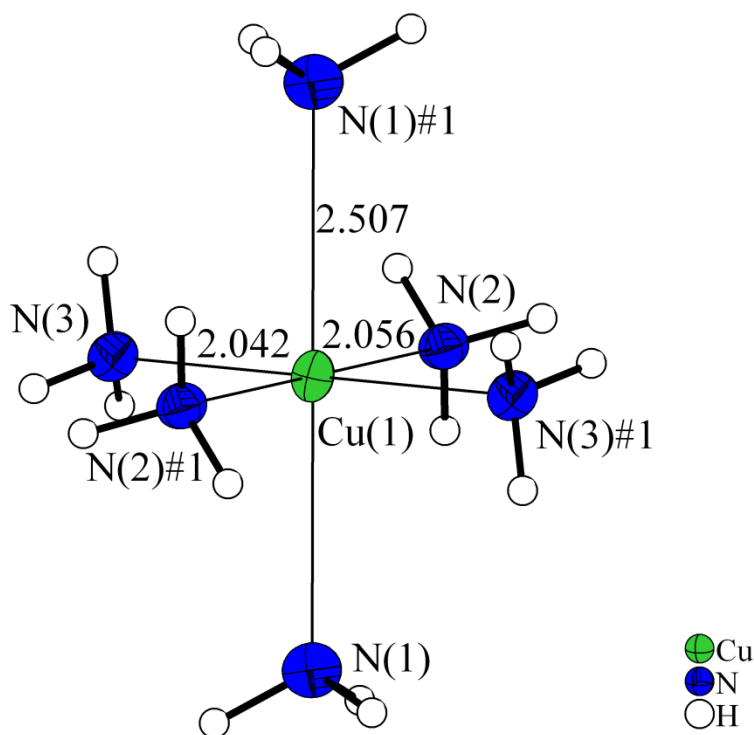


Abbildung 110. Dikationischer Kupferhexaamminkomplex in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$; Abstände in [Å] angegeben; ausgewählte Winkel: $\text{N}_{\text{äq}}-\text{Cu}-\text{N}_{\text{äq}}=88.3^\circ$ und 91.8° , $\text{N}_{\text{äx}}-\text{Cu}-\text{N}_{\text{äx}}=180.0^\circ$; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1= $-x+1, -y+1, -z+1$.

Tabelle 71. Vergleich von Cu–N-Abständen in ausgewählten Verbindungen.

Verbindung	Cu–N _{äq} -Abstand in [Å]	Cu–N _{ax} -Abstand in [Å]
[Cu(NH ₃) ₆](CH ₃ CO ₂) ₂ · 2NH ₃	2.042, 2.056	2.507
[Cu(NH ₃) ₆](N ₃) ₂ · 2NH ₃ ^[45]	2.049, 2.056	2.571
[Cu(NH ₃) ₆](C ₂ N ₃) ₂ · 2NH ₃ ^[45]	2.043, 2.041	2.470
[Cu(NH ₃) ₆]Cl ₂ · 2NH ₃	2.039, 2.059	2.531
[Cu(NH ₃) ₆]Cl ₂ ^[101]	2.070	2.620
[Cu(NH ₃) ₆] ²⁺ ^[102]	2.171, 2.174	2.512

Das trigonal-planar gebaute Acetatanion zeigt keine Auffälligkeit hinsichtlich der Atomabstände. Die mittleren Bindungslängen betragen für C–C- und C–O-Fragmente 1.514 Å und 1.270 Å. Damit entsprechen sie in etwa den Werten des Kupferacetat-Hydrats^[103]. Die eingeschlossenen Winkel liegen zwischen 117.7–124.3°. Beide Sauerstoffatome agieren, ausgehend von den vier kristallographisch verschiedenen Ammoniakmolekülen, als Akzeptoren zahlreicher N–H···O-Brückenbindungen (Tabelle 72).

Dem N(4)-Ammoniakmolekül kommt eine Doppelfunktion zu, da es sowohl als Donor in oben genannten Wasserstoffbrückenbindungen als auch als Akzeptor einer N–H···N-Brückenbindungen ausgehend vom N(3)-Atom dient. Trotz der „relativ linearen“ Anordnung der D–H···A-Einheiten in den meisten Fällen (kleinster Winkel beträgt 157.6) erreichen die Verkürzungen der H···A-Abstände nur etwa 1–17% gegenüber dem van-der-Waals-Kriterium. Als zentrales Strukturmotiv resultiert ein dreidimensionales Netzwerk aus mäßig starken und zum Teil schwachen Wasserstoffbrückenbindungen, welches in Abbildung 109 dargestellt ist.

Tabelle 72. Wasserstoffbrückenbindungen; Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1=–x+1, –y+1, –z+1.

D–H···A	d(D–H) in [Å]	d(H···A) in [Å]	∠D–H···A in [°]	d(D···A) in [Å]
N(1)–H(1A)···O(2)#1	0.940	2.214	164.2	3.129
N(1)–H(1C)···O(2)	0.882	2.339	157.6	3.172
N(2)–H(2A)···O(1)	0.912	2.153	169.8	3.055
N(2)–H(2B)···O(2)	0.829	2.308	167.2	3.121
N(2)–H(2C)···O(1)#1	0.873	2.213	163.8	3.060
N(3)–H(3A)···N(4)	0.822	2.365	170.4	3.178
N(3)–H(3B)···O(2)	0.842	2.282	178.5	3.124
N(3)–H(3C)···O(1)	0.837	2.219	169.7	3.046
N(4)–H(4A)···O(2)	0.864	2.344	161.1	3.173
N(4)–H(4B)···O(1)#1	0.689	2.591	167.0	3.267

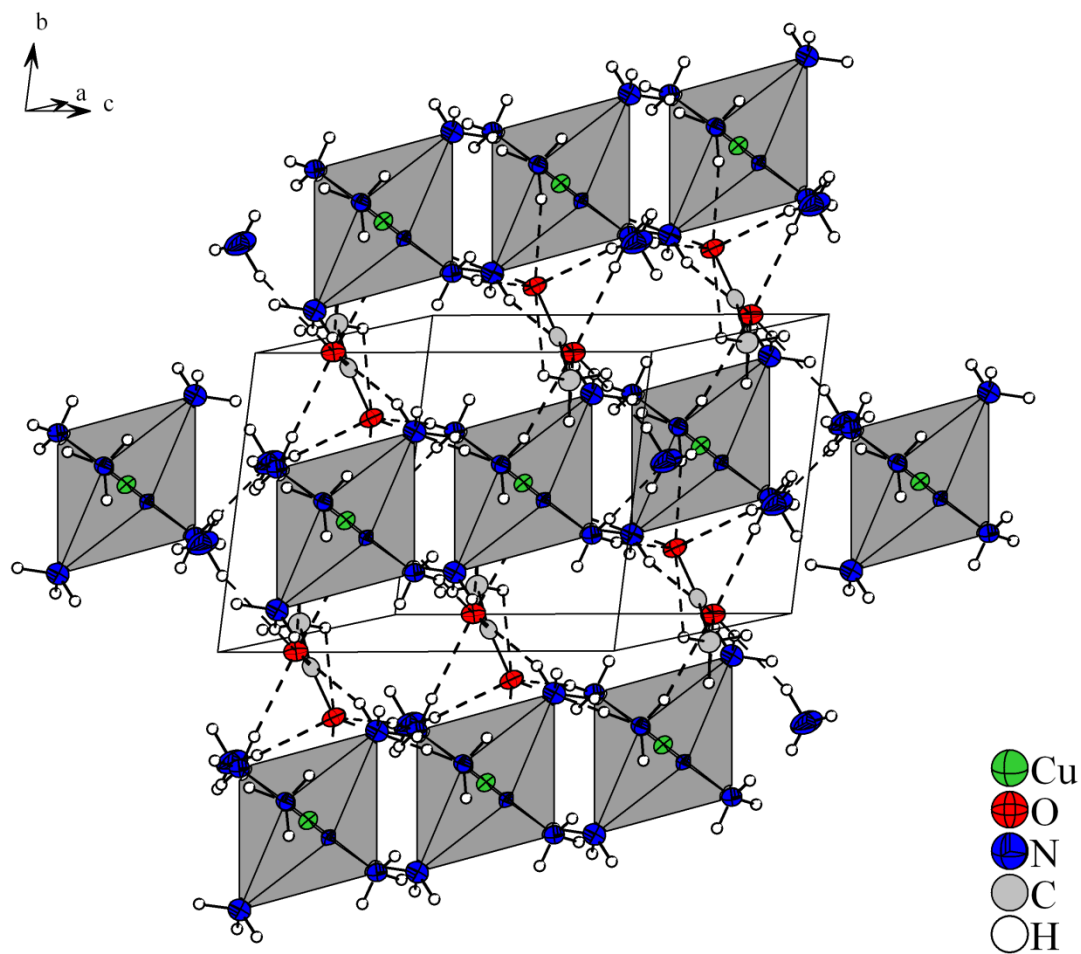


Abbildung 111. Dreidimensionales Netzwerk aufgebaut aus Wasserstoffbrückenbindungen; Kupferhexamminkomplexe in Polyederform mit N-Atomen in Kugel-Stab-Modell dargestellt; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

3.6.3 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{S}_3]$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Für den Ansatz dienten 100 mg (14.2 mmol) Lithium und 231 mg (7.2 mmol) elementarer Schwefel als Edukte, die jeweils auf einer Seite eines U-Rohrs in der Glove-Box eingewogen und mit 30 mL Ammoniak versetzt wurden. Die zunächst blaue Farbe der Lösung blieb bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ sehr lange bestehen, ehe eine Farbänderung nach gelb-orange eintrat und sich nach etwa acht Monaten kleine, gelbe Kristalle an der Glaswand bildeten. Ein passendes Exemplar wurde am IPDS vermessen.

Die Strukturlösung gelang mit SHELXS in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ und lieferte die Lagen von vier Lithium-, sechs Schwefel- und 14 Stickstoffatomen, alle auf der allgemeinen Wyckoff-Position $4e$ sitzend. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nach anisotroper Verfeinerung und numerischer Absorptionskorrektur als Maxima aus der Differenzfouriersynthese entnommen und in den üblichen Abständen isotrop verfeinert werden. Die richtige Wahl der Raumgruppe wurde durch ADDSYM angezeigt. CALC-HBOND wies auf zahlreiche, unterschiedlich starke, einfache sowie gegabelte $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ - und eine schwache $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Brückenbindung hin.

Die gesammelten Daten zur Einkristallstrukturanalyse sowie zur Strukturlösung und -verfeinerung sind in der Tabelle 73 zusammengefasst.

Tabelle 73. Daten zur Einkristallstrukturanalyse, Strukturlösung und -verfeinerung.

Summenformel	$\text{Li}_2\text{S}_3\text{N}_7\text{H}_{21}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	229.3
Kristallgröße [mm]	$0.2\times 0.2\times 0.2$
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zellparameter	
a [Å]	12.422(3)
b [Å]	9.372(19)
c [Å]	22.269(5)
β [°]	92.46(3)
Volumen [Å ³]	2590.2(9)
Z	8
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.541
Dichte [g/cm ³]	1.176
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	992
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–342
φ -Inkrement [°]	1.0
Belichtungszeit [min]	9
θ -Bereich [°]	2.36–25.52
Gesamtzahl der Reflexe	32320
Zahl der unabhängigen Reflexe	4791
R_{int}	0.0957
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	99.2
Parameter/Restraints	385/0
GooF	0.827
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0404, 0.0772
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0850, 0.0859
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.635/–0.236

Strukturbeschreibung

Eine Formeleinheit der Titelverbindung setzt sich aus einem Trisulfidion ($[\text{S}_3]^{2-}$), einem Lithiumtriammin- sowie einem Lithiumtetraamminkomplex zusammen und entspricht der halben asymmetrischen Einheit der Verbindung. Abbildung 112 zeigt zwei Formeleinheiten der Ammoniakatverbindung, welche alle wesentlichen Atomabstände beinhaltet. Die dazugehörigen Winkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

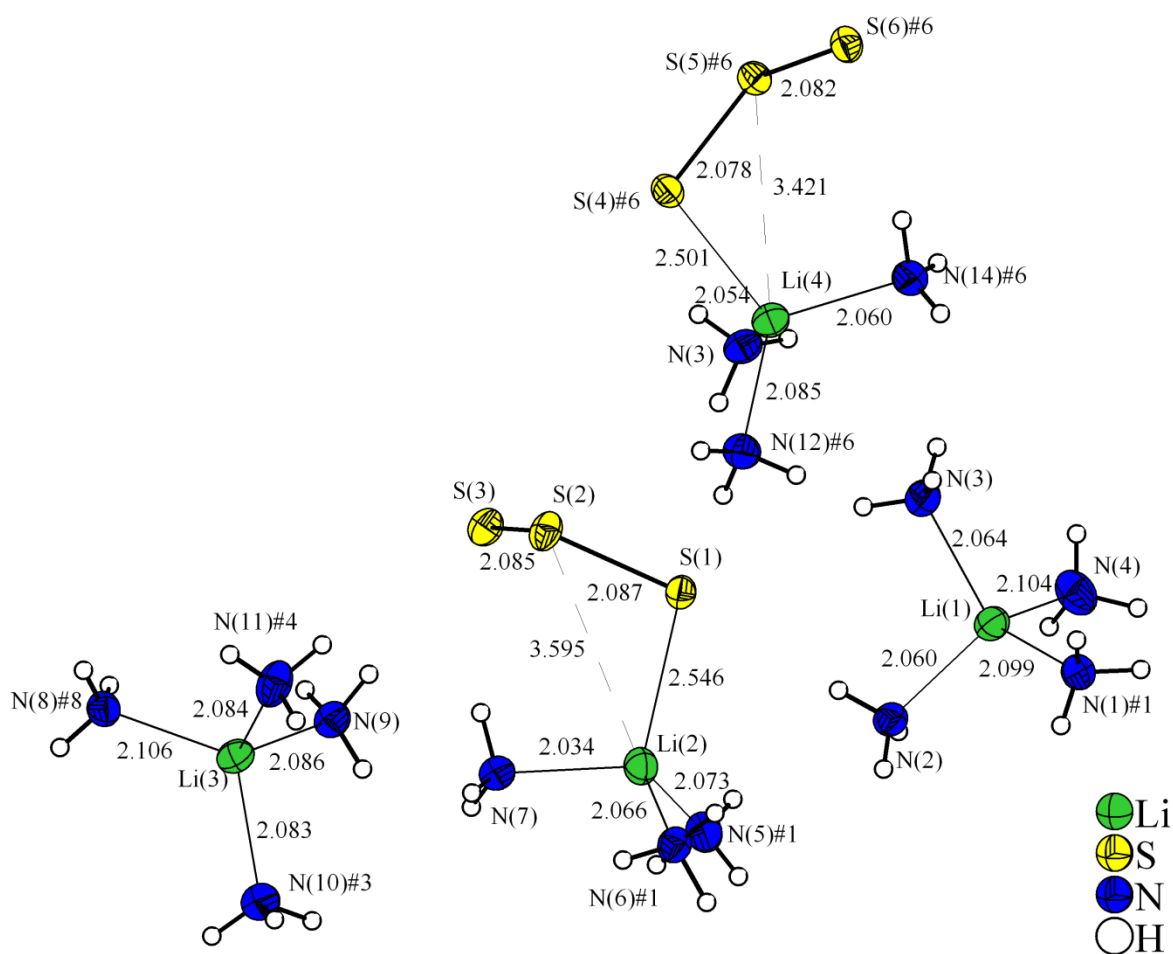


Abbildung 112. Zwei Formeleinheiten der Verbindung; Abstände in [Å] angegeben; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt;

ausgewählte Winkel in [°]: S(1)–S(2)–S(3)=110.5(6), S(4)–S(5)–S(6)=109.5(6),

N–Li(1/3)–N=101.9(3)–119.6(3), N–Li(2/4)–N=102.6(3)–112.7(3), N–Li(2/4)–S=106.7(3)–117.5(3);

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1=–x+1, y–0.5, –z+0.5, #3=x, –y+1.5, z–0.5,

#4=–x, –y+2, –z, #6=–x, y–0.5, –z+0.5, #8=x, –y+2.5, z+0.5.

Die zwei kristallographisch verschiedenen Anionen sind gewinkelt aufgebaut. Die eingeschlossenen Winkel entsprechen praktisch dem idealen Tetraederwinkel von 109.5° . Der mittlere Schwefel–Schwefel-Abstand beträgt 2.083 \AA und entspricht somit den Werten literaturbekannter Trisulfidverbindungen. Ein Vergleich von S–S–S-Abständen und Winkeln ist in Tabelle 74 gezeigt. An den endständigen S-Atomen ist formal die negative Ladung lokalisiert. Im Gegensatz zum isolierten $[\text{Se}_3]^{2-}$ -Ion in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Se}_3^{[104]}$ koordinieren die $[\text{S}_3]^{2-}$ -Ionen an je ein Li-Atom eines Triamminkomplexes im Abstand um 2.5 \AA . Die Summe der van-der-Waals-Radien für Lithium und Schwefel liegt bei 3.62 \AA , somit kann eine starke Wechselwirkung zwischen den Atomen angenommen werden. Weiter würden die Zentralatome der Triamminkomplexe, wie in Abbildung 112 angedeutet, zusätzlich an das zentrale S-Atom des Anions koordinieren. Aufgrund der Abstände zwischen 3.421 \AA und 3.595 \AA kann man hier von lediglich sehr schwachen koordinativen Wechselwirkungen sprechen, sie bleiben damit unbeachtet. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache lassen sich einfach negativ geladene, isolierte $[\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{S}_3]^-$ -Komplexe formulieren, in denen die Lithiumatome Li(2) und Li(4) trigonal-pyramidal koordiniert sind, wobei die S-Atome an der Spitze der Pyramiden sitzen.

Tabelle 74. Übersicht von S–S–S-Abständen und Winkeln in ausgewählten Trisulfidverbindungen.

Verbindung	S–S–S-Abstände in [\AA]	\angle S–S–S-Winkel in [$^\circ$]
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{S}_3]$	2.087, 2.085, 2.078, 2.082	110.5, 109.5
$\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot \text{NH}_3^{[105]}$	2.078	106.5
$\text{K}_2\text{S}_3^{[106]}$	2.083	105.4
$\text{Rb}_2\text{S}_3^{[107]}$	2.102	106.5
$\text{Cs}_2\text{S}_3^{[107]}$	2.126	106.0

Zum Ladungsausgleich dienen regulär aufgebaute Lithiumtetraamminkomplexe, welche isoliert voneinander vorliegen.

Die 14 Kristallammoniakmoleküle bilden zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zu den S-Atomen zuzüglich einer $\text{N}(13)\text{--H}(13\text{C})\cdots\text{N}(4)$ -Wasserstoffbrückenbindung aus. Die $\text{H}\cdots\text{S}$ -Abstände liegen im Bereich, wie man sie in S-haltigen Ammoniakatverbindungen von *T. Roßmeier*^[108] und *M. Meier*^[109] findet. Auf einen Vergleich der Abstände mit denen in $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot \text{NH}_3^{[105]}$ wurde, aufgrund der nicht lokalisierten H-Atomen in der Kristallstruktur,

verzichtet. Eine Übersicht zur Charakterisierung der H-Brückenbindungen ist in Tabelle 75 gegeben, auf eine Darstellung wurde ebenfalls verzichtet. Ein Strukturausschnitt ohne Wasserstoffbrückenbindungen ist in Abbildung 113 zu sehen.

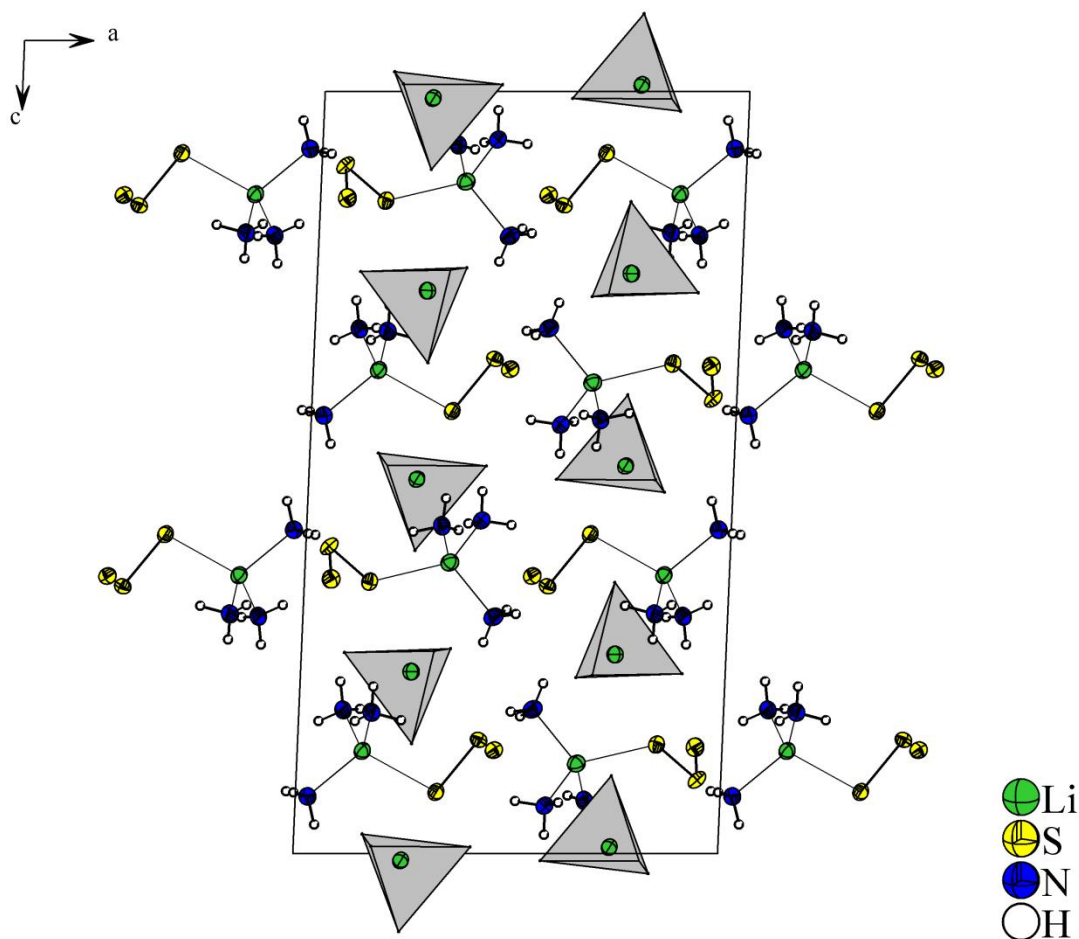


Abbildung 113. Strukturausschnitt von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{S}_3]$; Lithiumtetraamminkomplexe in Polyederdarstellung ohne H-Atome; keine Wasserstoffbrückenbindungen gezeigt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 75. Wasserstoffbrückenbindungen; Symmetrioperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

#1=-x+1, y-0.5, -z+0.5, #2=-x+1, y+0.5, -z+0.5, #3=x, -y+1.5, z-0.5, #6=-x, y-0.5, -z+0.5,

#7=-x, y+0.5, -z+0.5, #9=x, -y+1.5, z+0.5, #10=-x+1, -y+2, -z+1, #11=x, y+1, z, #12=-x+1, -y+1, -z+1.

D-H...A	d(D-H) in [Å]	d(H...A) in [Å]	∠D-H...A in [°]	d(D...A) in [Å]
N(1)-H(1A)···S(5)#1	0.899	2.865	165.1	3.741
N(1)-H(1B)···S(6)	0.828	2.804	178.8	3.632
N(1)-H(1C)···S(3)#1	0.875	2.976	154.1	3.783
N(2)-H(2A)···S(5)#1	0.816	2.772	165.4	3.568
N(2)-H(2B)···S(1)	0.832	2.703	167.3	3.520
N(2)-H(2C)···S(6)	0.918	2.659	171.2	3.569
N(3)-H(3B)···S(3)#6	0.928	2.912	163.9	3.812
N(3)-H(3C)···S(1)	0.851	2.843	163.1	3.665
N(4)-H(4A)···S(6)	0.900	2.951	167.7	3.835
N(5)-H(5A)···S(4)#10	0.886	2.839	158.5	3.677
N(5)-H(5B)···S(4)	0.932	2.700	166.6	3.613
N(5)-H(5B)···S(5)	0.932	2.912	130.4	3.587
N(6)-H(6B)···S(6)	0.899	2.778	169.0	3.665
N(6)-H(6C)···S(5)#1	0.812	2.904	156.5	3.663
N(7)-H(7A)···S(4)#3	0.824	2.899	161.7	3.691
N(7)-H(7B)···S(6)#2	0.845	2.844	149.7	3.599
N(7)-H(7C)···S(3)	0.895	2.797	161.5	3.656
N(7)-H(7C)···S(2)	0.895	2.854	134.9	3.543
N(8)-H(8A)···S(4)	0.828	2.682	175.9	3.509
N(8)-H(8B)···S(1)#9	0.918	2.830	168.6	3.734
N(8)-H(8C)···S(2)#7	0.773	2.880	168.7	3.640
N(9)-H(9A)···S(1)#11	0.876	2.955	163.7	3.804
N(9)-H(9B)···S(6)#2	0.864	2.993	157.3	3.804
N(9)-H(9C)···S(3)	0.876	2.853	178.3	3.729
N(10)-H(10A)···S(6)	0.927	2.651	162.3	3.546
N(10)-H(10B)···S(6)#12	0.894	2.837	168.6	3.718
N(11)-H(11B)···S(3)	0.833	2.894	169.7	3.716
N(12)-H(12A)···S(2)#9	0.860	3.003	165.7	3.843
N(12)-H(12C)···S(3)#6	0.914	2.928	157.1	3.787
N(13)-H(13A)···S(3)#6	0.849	3.009	175.1	3.856
N(13)-H(13B)···S(1)	0.857	2.729	167.8	3.571
N(14)-H(14B)···S(3)#6	0.846	2.829	152.9	3.603
N(14)-H(14C)···S(6)	0.932	2.859	170.5	3.781
N(14)-H(14C)···S(5)	0.932	2.896	128.5	3.552
N(13)-H(13C)···N(4)#7	0.873	2.604	153.9	3.410

3.6.4 $K_2(C_8O_5H_{16}) \cdot NH_3$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In ein ausgeheiztes H-Rohr wurden in einem Schenkel 80 mg (2.0 mmol) Kalium und 50 mg (0.2 mmol) 18-Krone-6, im anderen Schenkel 95 mg (0.5 mmol) Phosphorpentachlorid eingewogen. Nach dem ca. 40 mL Ammoniak einkondensiert waren und sich alle Bestandteile innerhalb einer Woche bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst hatten, wurde das Schlenkgefäß bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Binnen kurzer Zeit kristallisierten auf der Seite des vorgelegten PCl_5 zahlreiche, was Zellbestimmungsaufnahmen bestätigten, Kristalle des Ammoniumchloridammoniakats aus. Die überstehende Lösung wurde durch die Glasfritte auf die andere Seite des Rohres filtriert und somit beide Lösungen vereinigt. Nach weiteren acht Wochen bildeten sich nun einige wenige, farblose Kristalle aus, von denen einer nach Isolation aus der Reaktionslösung am IPDS gemessen wurde.

Die Indizierung der gemessenen Reflexe ergab eine monokline Elementarzelle. Die Lösung der Struktur mit SHELXS lieferte zunächst zwei kristallographisch verschiedene Kaliumatome. In weiteren Verfeinerungszyklen mit SHELXL wurden alle Nichtwasserstoffe gefunden und anisotrop verfeinert. Die H-Atome, welche zur Komplementierung einer Formeleinheit bzw. der asymmetrischen Einheit noch fehlten, wurden nach einer Absorptionskorrektur mit PLATON aus der Differenzfouriersynthese entnommen und in den üblichen Abständen um 1.00 \AA isotrop verfeinert. Alle Atome nehmen die allgemeine Wyckoff-Lage $8f$ ein. Tests mit dem Programmpaket PLATON auf Richtigkeit der Raumgruppe und N–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen verliefen positiv.

Tabelle 76 enthält die Daten zur Einkristallstrukturanalyse der Titelverbindung.

Tabelle 76. Einkristalldaten von $K_2(C_8O_5H_{16}) \cdot NH_3$.

Summenformel	$K_2C_8O_5NH_{19}$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	287.4
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr.15)
Zellparameter	
a [Å]	32.562(7)
b [Å]	9.549(19)
c [Å]	9.006(18)
β [°]	103.79(3)
Volumen [Å ³]	2719.5(9)
Z	8
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.702
Dichte [g/cm ³]	1.404
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	1216
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–199.8
φ -Inkrement [°]	0.9
Belichtungszeit [min]	8
θ -Bereich [°]	2.23–25.42
Gesamtzahl der Reflexe	9954
Zahl der unabhängigen Reflexe	2483
R_{int}	0.0618
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	98.6
Parameter/Restraints	221/0
GooF	0.937
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0277, 0.0556
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0385, 0.0577
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.229/–0.209

Strukturbeschreibung

Als anionische Komponente liegt hier, ein offensichtlich im sehr reaktiven Reaktionsmedium aufgebrochenes 18-Krone-6-Fragment vor, wie es bereits von *O. Härtl* in $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{O}_5\text{C}_8\text{H}_{16}] \cdot 6\text{NH}_3^{[110]}$ erhalten und röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Im $\text{O}_5\text{C}_8\text{H}_{16}^{2-}$ -Ion tragen die beiden endständigen Sauerstoffatome eine negative Ladung. Abbildung 114 zeigt das 18-Krone-6-Grundgerüst des Anions und zusätzlich die fehlenden zwei K-Ionen und das Ammoniakmolekül der asymmetrischen Einheit. Die O–C- und C–C-Abstände liegen in den typischen Abständen um 1.374 Å und 1.524 Å.

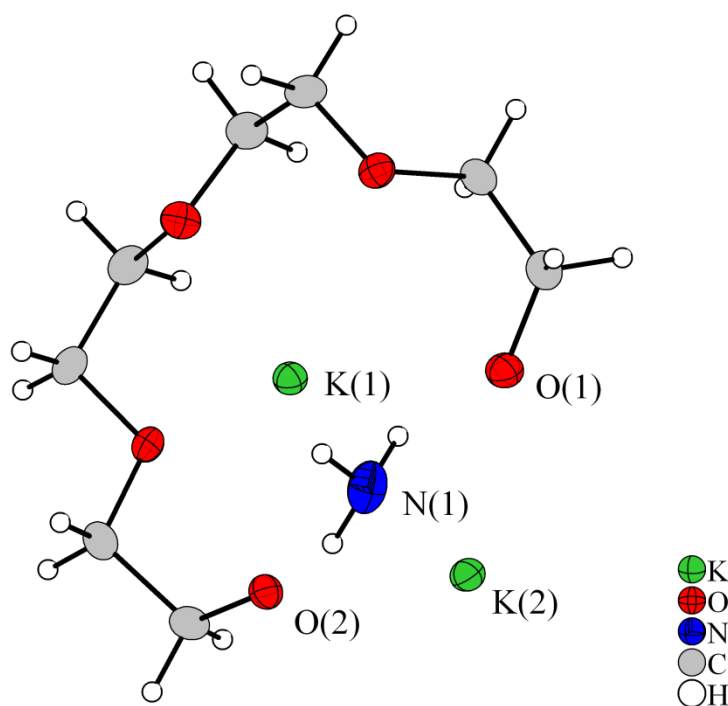


Abbildung 114. Asymmetrische Einheit von $\text{K}_2(\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}) \cdot \text{NH}_3$; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die symmetrieunabhängigen Kaliumionen unterscheiden sich bezüglich ihrer Wechselwirkungen mit den Anionen und Ammoniakmolekülen voneinander. K(1) wird von den fünf Sauerstoffatomen des Anions koordiniert und ist aus dessen Zentrum 1.425 Å herausgedrückt. Weiter binden ein O-Atom eines symmetrieäquivalenten Anions, sowie das Stickstoffatom des Ammoniakmoleküls an das K(1)-Kation. Die Koordinationssphäre des K(2)-Ions beinhaltet vier Sauerstoffatome und zwei kristallographisch identische Stickstoffatome. Somit lassen sich basierend auf diesen Wechselwirkungen

$^1_{\infty}\{K_2(NH_3)(O_5C_8H_{16})\}$ -Stränge entlang der *c*-Achse formulieren. Zur Beschreibung der Wechselwirkungen wurden die K–O- und K–N-Abstände bis 3.310 Å berücksichtigt.

Eine Verknüpfung der Stränge wird auch durch die schwache bzw. mäßig starke N(1)–H(9A/B)⋯O(3/1#2)-Wasserstoffbrückenbindung nicht realisiert. Tabelle 77 fasst die Kenndaten der H-Brückenbindungen zusammen und Abbildung 115 zeigt einen Struktur-ausschnitt der nicht verknüpften eindimensionalen Stränge.

Tabelle 77. Wasserstoffbrückenbindungen mit NH₃-Donormolekül; Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #2=x, –y+1, z–0.5.

D–H⋯A	d(D–H) in [Å]	d(H⋯A) in [Å]	∠D–H⋯A in [°]	d(D⋯A) in [Å]
N(1)–H(9A)⋯O(3)	0.817	2.537	151.4	3.277
N(1)–H(9B)⋯O(1)#2	0.968	2.056	158.9	2.979

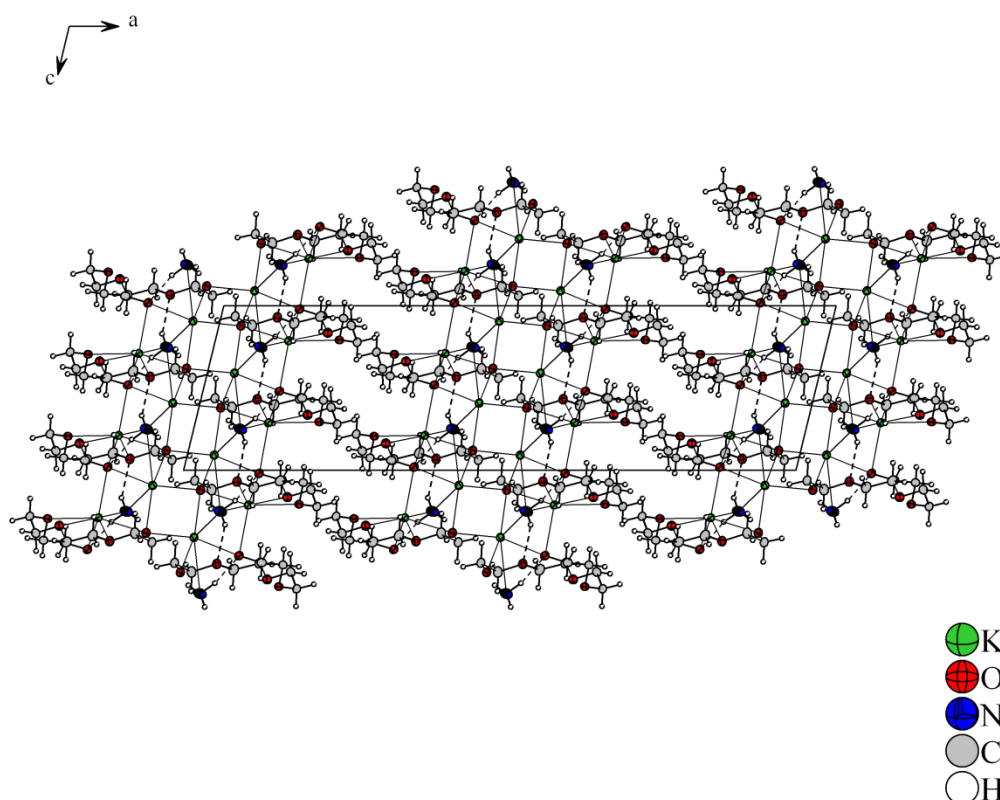


Abbildung 115. Unverknüpfte, eindimensionale Stränge; Projektion in *ac*-Ebene; Anionen in Kugel-Stab-Modell dargestellt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

3.6.5 $\text{Na}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_3$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Ein nahezu vollständiger Datensatz der Verbindung konnte bereits vier Wochen nach dem der Reaktionsansatz bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wurde am IPDS aufgenommen werden. Als Edukte wurden 23 mg (1.0 mmol) Na, 45 mg (0.1 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 und 0.3 mL (1.0 mmol) TⁱPOS verwendet und 20 mL Ammoniak aufkondensiert.

Die Indizierung der gemessenen Reflexe lieferte eine monokline Zellmetrik. Die Strukturlösung gelang mit SHELXS in der vorgeschlagenen Raumgruppe (XPREP) $C2/c$. Nach Vervollständigung der asymmetrischen Einheit (ausgenommen der Wasserstoffatome) und Verfeinerung mit SHELXL wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die restliche Elektronendichte konnte den 20 Wasserstoffatomen der Kohlenstoff- und Stickstoffatome der zwei kristallographisch verschiedenen Formeleinheiten zugeordnet und in Abständen um 1.00 \AA isotrop verfeinert werden. Alle Atome der Verbindung liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 8f. Ein Test auf Wasserstoffbrückenbindungen mit CALC-HBOND verlief positiv.

Tabelle 78 zeigt die Kenndaten zur röntgenographischen Charakterisierung.

Tabelle 78. Einkristalldaten von $\text{Na}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{NaOC}_3\text{NH}_{10}$
Molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	99.1
Kristallgröße [mm]	$0.1 \times 0.1 \times 0.1$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Zellparameter	
a [Å]	20.963(4)
b [Å]	9.880(2)
c [Å]	13.925(3)
β [°]	121.10(3)
Volumen [Å ³]	2469.7(9)
Z	16
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.135
Dichte [g/cm^3]	1.066
Temperatur [K]	123(2)
$F(000)$	864
Röntgenquelle	Mo- K_α , graphitmonochromatisiert
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70
φ -Bereich [°]	0–246
φ -Inkrement [°]	1.0
Belichtungszeit [min]	12
θ -Bereich [°]	2.27–25.44
Gesamtzahl der Reflexe	9946
Zahl der unabhängigen Reflexe	2198
R_{int}	0.1577
Vollständigkeit gegenüber θ [%]	96.5
Parameter/Restraints	189/0
GooF	0.933
R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(I)$)	0.0646, 0.1618
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0908, 0.1735
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.240/–0.1735

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit, zu sehen in Abbildung 116, enthält die Atomanzahl zweier symmetrieeunabhängiger Formeleinheiten der Verbindung.

Als zentrale Bausteine sind zwei 2-Propanolationen (*iso*-Propanolationen) enthalten, deren negative Ladung am jeweiligen Sauerstoffatom lokalisiert ist und durch je ein Na-Atom kompensiert wird. Die mittleren Bindungslängen der O–C- und C–C-Einheiten liegen bei 1.393 Å und 1.530 Å und sind etwas länger als in $\text{Cs}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)^{[11]}$. Die durchschnittlichen O–C–C- und C–C–C-Winkel sind dagegen mit Werten von 111.1° und 109.7° um circa 10° und 7° kleiner als in der angesprochenen Cs-Verbindung.

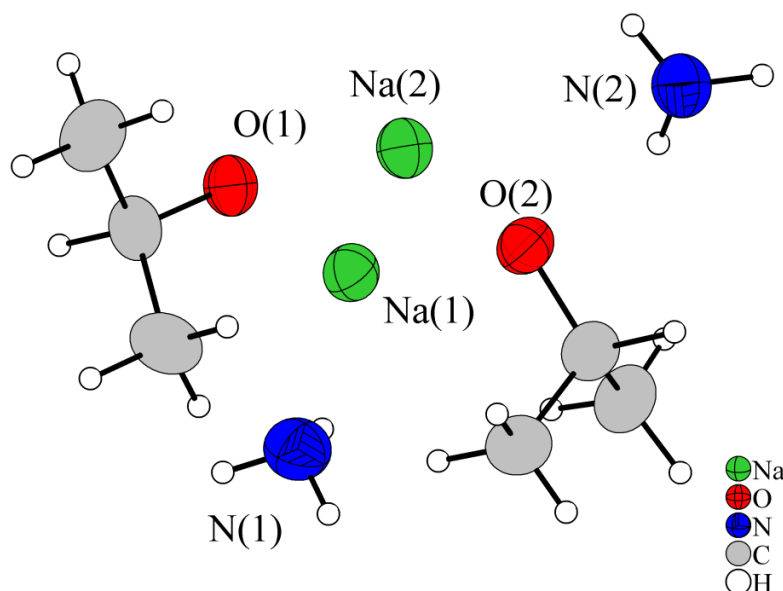


Abbildung 116. Asymmetrischen Einheit von $\text{Na}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_3$; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Unter Berücksichtigung der Atomabstände bis ca. 2.50 Å ergibt sich für beide Kationen eine tetraedrisch aufgebaute Koordinationssphäre, bestehend aus drei Sauerstoffatomen der Anionen und einem Ammoniakstickstoffatom. Berücksichtigt man aber die Wechselwirkungen bis etwa 3.30 Å, so koordiniert jeweils ein weiteres Ammoniakmolekül an ein Kation, so dass dieses seine für Natrium typische Koordinationszahl von fünf erreicht. Daraus resultieren eindimensionale Stränge entlang der *c*-Achse.

Das Ammoniakmolekül N(2) bildet als Donor zwei mäßig starke N–H···O-Brückenbindungen aus. Der H(2E)···O(1)#1- bzw. H(2F)···O(2)-Abstand beträgt

2.473 Å bzw. 2.242 Å, was einer Verkürzung gegenüber den van-der-Waals-Radien um 5% und 15% entspricht. Die dazugehörigen Winkel betragen 144.3° und 154.7°. Die Wasserstoffbrückenbindungen haben zwar keine Verknüpfung der eindimensionalen Stränge zur Folge, dafür werden die Stränge noch „engmaschiger“. Das zentrale Strukturmotiv lässt sich nach Niggli als $\infty \{ \text{Na}(\text{NH}_3)(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3) \}$ formulieren und ist in Abbildung 117 gezeigt.

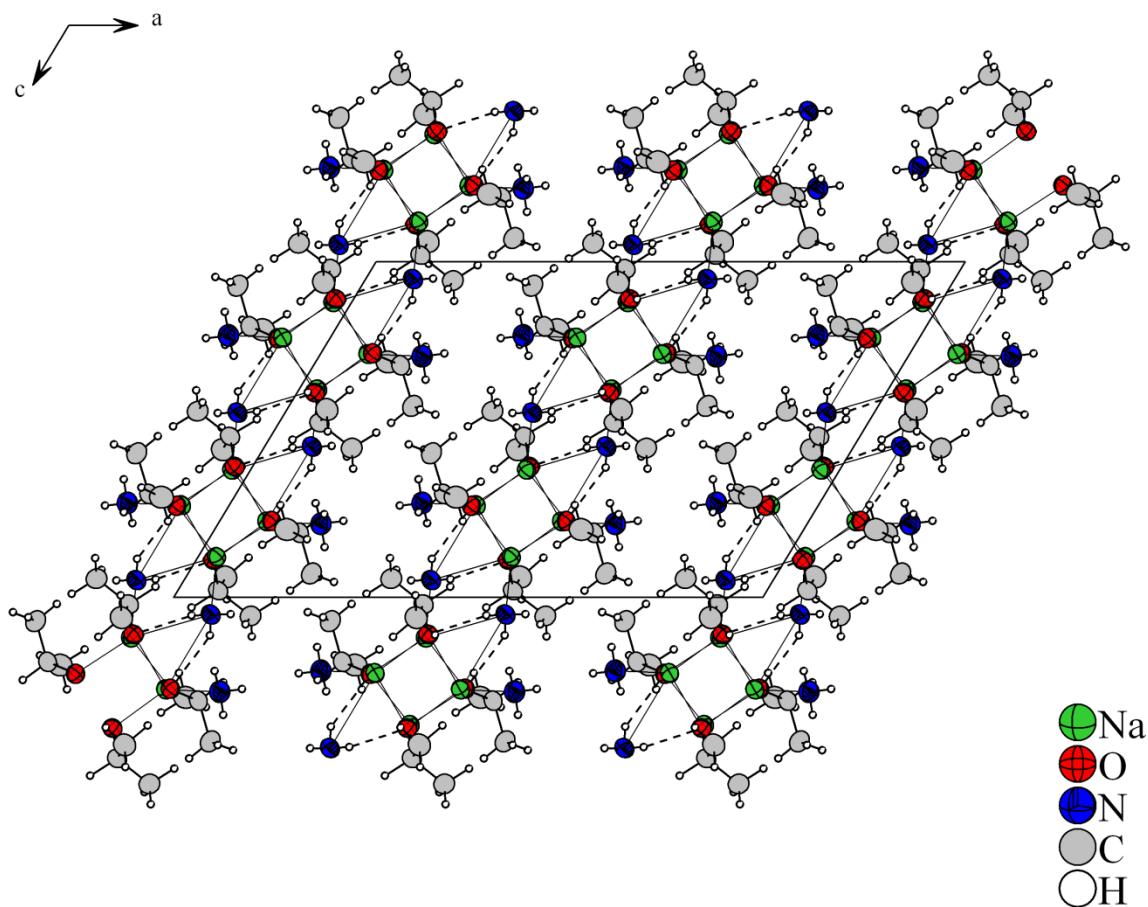


Abbildung 117. Eindimensionale Stränge entlang zur *c*-Achse; alle Wechselwirkungen berücksichtigt; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.6.6 $\text{Si}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_4$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Die bereits literaturbekannte Verbindung^[85] kristallisierte aus einem Reaktionsansatz mit 39 mg (1.0 mmol) K, 20 mg (0.1 mmol) 12-Krone-4 und 0.4 mL (1.3 mmol) TⁱPOS in 20 mL NH_3 nach acht Wochen Lagerung bei -78°C aus. Bereits nach einer Messzeit von 12 Stunden mit einem φ -Inkrement von 1.0° und einer Belichtungszeit von 2.5 Minuten pro Platte konnte die Struktur in der angegebenen tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ vor der numerischen Absorptionskorrektur mit Superflip gelöst und mit SHELXL verfeinert werden.

In Abbildung 118 ist eine Formeleinheit der Verbindung dargestellt.

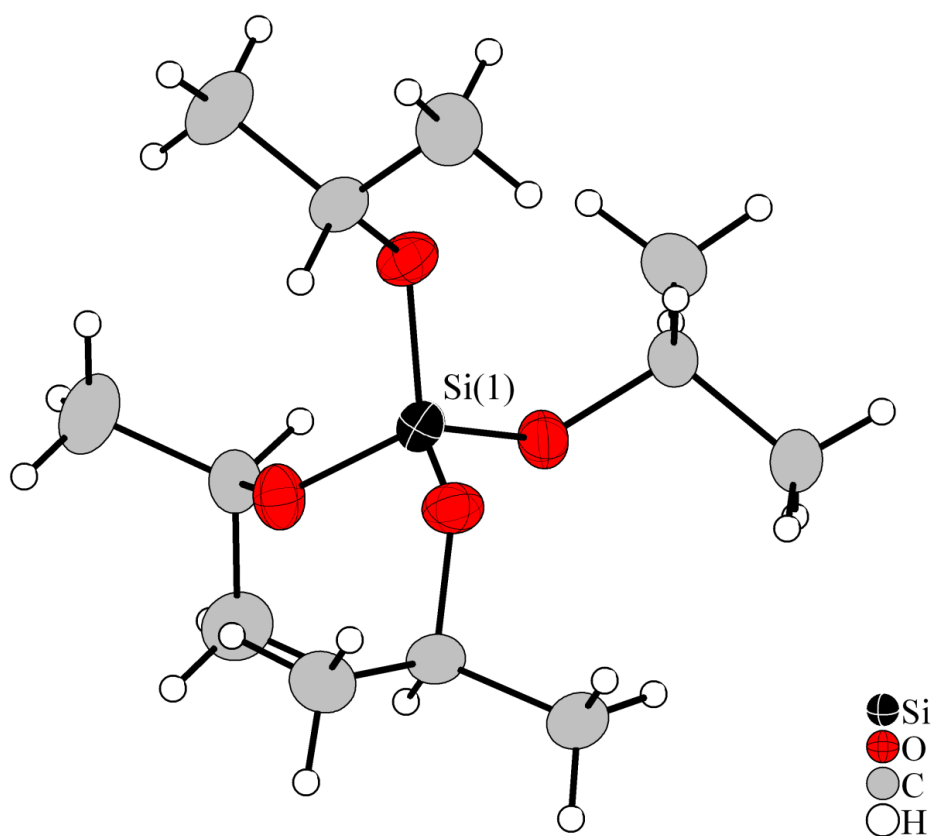


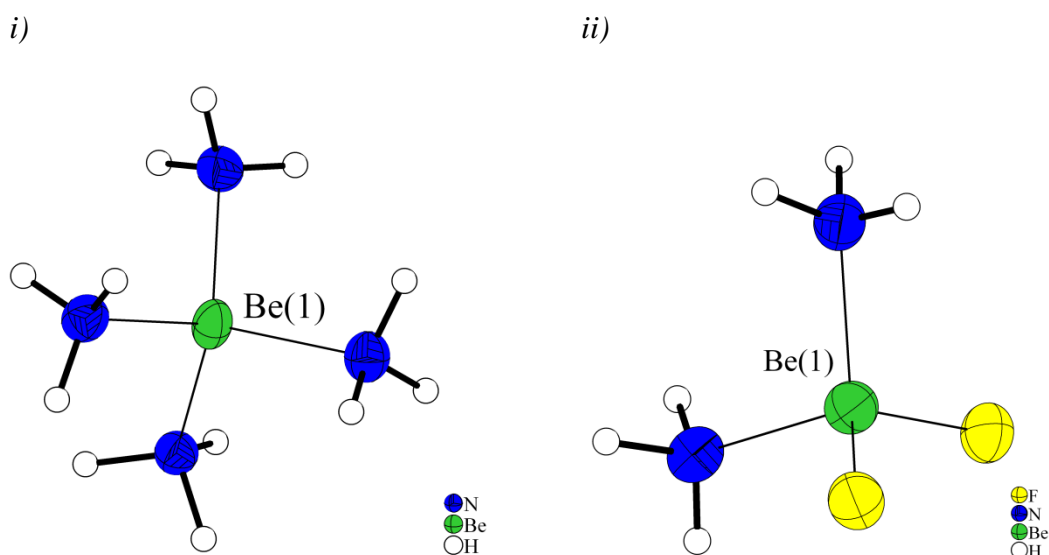
Abbildung 118. Eine Formeleinheit von $\text{Si}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_4$; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.6.7 $[Be(NH_3)_4]Cl_2 \cdot 17NH_3$ und $[BeF_2(NH_3)_2]$

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In beiden Fällen wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr 97.5 mg (1.2 mmol) $BeCl_2$ in der Glove-Box eingewogen und mit 20 mL trockenem Ammoniak versetzt. Für die Darstellung der fluoridierten Berylliumverbindung wurde als zusätzliches Edukt 368 mg (2.0 mmol) des 1-Fluoropyridinium-Tetrafluoroborates (Summenformel: $C_5H_5BF_5N$) eingewogen. Geplant war hierbei eine Methathesereaktion, welche einen Ligandenaustausch ($Cl^- \leftrightarrow BF_4^-$) am Berylliumatom bewirken sollte. Die Kristallstrukturen der Ammoniakatverbindungen wurden 2011^[112] und 2009^[113] von der Arbeitsgruppe um *F. Kraus* publiziert. Die Aufnahme kompletter Datensätze erfolgte zu Beginn der Promotionszeit 2009/2010. In beiden Fällen gelang die Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS) und anschließender Verfeinerung mit SHELXL in der trigonalen bzw. monoklinen Raumgruppe $R\bar{3}$ bzw. $P2_1/c$.

In den Abbildungen 119*i* und 119*ii* sind ein röntgenographisch charakterisierter dikationischer Berylliumtetraamminkomplex der Chloridverbindung sowie die asymmetrische Einheit der Fluoridverbindung dargestellt.



Abbildungen 119. Einer von zwei kristallographisch verschiedenen Berylliumtetraamminkomplexen (*i*) der Chloridverbindung, sowie die asymmetrische Einheit der Fluoridverbindung (*ii*); Alle Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.6.8 Zusammenfassung und Diskussion

Aus einem während der Diplomarbeitszeit präparierten Reaktionsansatz gelang die Charakterisierung der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Im Gegensatz zu den am Arbeitskreis bekannten Verbindungen mit Kupferhexaamminkomplexen enthält diese Acetationen, ein in der Organischen Chemie weit verbreitetes Ion, welches im Zuge der Verunreinigung des synthetisierten Edukts mit in die Reaktion „eingeschleppt“ wurde. Neben dem oktaedrisch aufgebauten dikationischen Komplex bildet sich als Strukturmotiv, basierend auf $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen, ein dreidimensionales Netzwerk aus. Ein ähnlich aufgebautes Netzwerk ist auch in den Ammoniakten des Kupferazids oder des -dicyanamids zu finden, wenngleich dieses jeweils zum größten Teil aus schwächeren $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen resultiert.

Mit der röntgenographischen Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{S}_3]$ gelang es, den bis jetzt noch fehlenden Vertreter der Alkalimetalltrisulfide darzustellen. Die Kristalle wurden aus flüssigem Ammoniak unter Normalbedingungen bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten und nicht wie im Gegensatz zu $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot \text{NH}_3$ oder $\text{M}_2^{\text{I}}\text{S}_3$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) unter ammonothermalen Bedingungen synthetisiert. In der Reihe der Trisulfide mit Alkalimetallen als Gegenionen stellt die Li-Verbindung die zweite Spezies dar, in welcher Ammoniakmoleküle in die Kristallstruktur eingelagert sind. Allerdings übernehmen hier die Solvatmoleküle eine tragende Rolle für die Ausbildung des beschriebenen Strukturmotivs. Als kationische Fragmente liegen ein regulär aufgebauter Lithiumtetraammin-, sowie ein zusätzlicher Lithiumtriamminkomplex vor, wobei letzterer mit den S_3^{2-} -Ionen die anionische $[\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{S}_3]^-$ -Einheit bildet. Im Gegensatz dazu findet man in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Se}_3$ nur isolierte, geladene Komponenten, die lediglich über $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Se}$ -Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Ein literaturbekanntes Beispiel, indem in die Verbindung ebenfalls eine $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ - und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheit integriert sind, ist das 2010 publizierte Hydro-closo-borat-Ammoniakat $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 7\text{NH}_3$ ^[114].

Mit der Verbindung $\text{K}_2(\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}) \cdot \text{NH}_3$ konnte ein weiteres Beispiel eines reduktiv gespaltenen 18-Krone-6-Moleküles, hervorgerufen durch die bekannte, hohe Reduktionskraft von Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen, erhalten werden. „Spaltreaktionen“ dieser Natur sind in der Literatur eher selten zu finden, zumal die Hauptaufgabe des Kronenethers darin liegt, das Alkalimetallion zu koordinieren und somit voluminöse kationische Gegenionenkomplexe für große Anionen zu bilden. Strukturell sind Fragmente von Kronenethern bisher weniger charakterisiert. Beispielsweise wurden eben solche Produkte, Diolate oder Ethylen, bei

Zersetzungsreaktionen von Tetrahydrofuran (THF)-haltigen K^+K^- -(18-Krone-6)-Lösungen erhalten und mittels GC-MS-Analysen untersucht^[115]. Ebenfalls zersetzen sich supramolekulare Alkalimetall-Kronenether-Komplexe im Lösungsmittel THF beim Erwärmen über 0 °C. NMR-Daten lieferten Signale verschiedenster Abbauprodukte. Neben Polyethylenglykol und Ethylen konnten ebenso Alkaneinheiten wie Ethan oder Butan nachgewiesen werden^[116]. Bei der Umsetzung von CsPb mit $Pd(PPH_3)_4$ in mit Rb und 18-Krone-6 versetzten flüssigem Ammoniak gelang es *O. Härtl*, die beiden Ammoniakatverbindungen $Rb_3Cs_2[(P(C_6H_5)_3O)[C_8O_5H_{16}]] \cdot 6NH_3$ und $Rb_2(C_2O_2H_4) \cdot 2NH_3$ darzustellen, die als anionische Komponenten reduktiv aufgebrochene Spaltprodukte des 18-Krone-6-Moleküls enthalten. *F. Kraus*^[117] konnte bei seinen Untersuchungen zu chelatligandhaltigen Alkalimetallamiden die Verbindungen $K_2(C_2O_2H_4) \cdot 2NH_3$ und $Rb_3[Rb(C_{10}NO_5H_{29})] \cdot 7NH_3$ gewinnen. Erstere enthält ein dianionisches Ethylenglykolfragment und ist nicht isostrukturell zum Rb-Derivat. Letztere beinhaltet als Anion ein Spaltprodukt eines 2.2.2-crypt-Moleküls. Auch *M. Hamberger* gelang es, solche 2.2.2-crypt-Reaktionsprodukte bei seinen Untersuchungen von Acetyliden und Hydrogenacetyliden in flüssigem Ammoniak, in den isostrukturellen Verbindungen $M_2[M@C(C_{10}NO_5H_{29})]_2 \cdot 16NH_3$ ($M=K, Rb$) zu charakterisieren. Weiter wurden von ihm das vom 2.2.2-crypt-Molekül stammende $Na@C(C_{18}N_2O_6H_{35}) \cdot 2NH_3$, sowie die Abkömmlinge von 18-Krone-6, $(C_{14}O_6H_{26})$ und $(Rb@18-Krone-6)(C_3OH_3) \cdot 2NH_3$ erhalten und röntgenographisch charakterisiert. Die letzten drei genannten Verbindungen haben die Ausbildung von C=C-Doppelbindungen gemeinsam.

Als einziges Produkt der Umsetzung von Natrium mit Dibenzo-18-Krone-6 und TⁱPOS wurde die Verbindung $Na(OCHCH_3CH_3) \cdot NH_3$ röntgenographisch charakterisiert und stellte bis vor kurzem die einzige am Arbeitskreis dargestellte ammoniakhaltige Alkoholatverbindung dar. Weiter konnten erst kürzlich von *M. Hamberger* ammoniakhaltige *tert*-Butanolatverbindungen mit K^+ - und $[K@18-Krone-6]^+$ -Kationen oder $[K@Dibenzo-18-Krone-6]^+$ -Komplexen charakterisiert werden. Wie bereits erwähnt, ließen sich Kristalle bereits nach wenigen Wochen erkennen und vermessen. Betrachtet man die für die Bildung des [(Dialkoxysilylamin)(trialkoxysilyl)]amids zugrunde liegenden Reaktionen in Lösung (siehe Kapitel 4.1), so lässt sich feststellen, dass während der Bildung von $Na\{N[Si_2(OCHCH_3CH_3)_5(NH_2)]\} \cdot 1.5NH_3$ zahlreiche (un)protonierte Alkohol(at)spezies in Lösung vorliegen und als Nucleophile in weiteren Reaktionsschritten agieren. Ausgehend vom eingesetzten Silan kommt es während des S_N2 -Mechanismus bereits nach der Bildung der pentakoordinierten Zwischenstufe zur Abspaltung eines Alkoholmoleküls, welches nach Deprotonierung mit den $[Na(NH_3)_x]^+$ -Kationen zur Titelverbindung reagiert und aus der

Lösung kristallisiert. Eine Kristallbildung von Alkoholatverbindungen konnte lediglich bei dieser Umsetzung beobachtet werden. Die weiteren Alkalimetalle zeigten mit keinem der weiteren Alkoholmoleküle ROH ($R=CH_3$, CH_3CH_2 , $CH_3CH_2CH_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_3$) ein ähnliches Kristallisationsverhalten. Basierend auf dem *HSAB*-Prinzip^[118] kommt es im Verlauf der ablaufenden Reaktionen zur Bildung von $Na(OCHCH_3CH_3)$ im Überschuss. Dieses kristallisiert dabei als Ammoniakat aus, begünstigt durch den Verzweigungsgrad und der damit verbundenen Löslichkeit der *Isopropyl*gruppe.

Als Nebenprodukt der Umsetzung von T'POS mit Natrium und 12-Krone-4 ließen sich Kristalle von $Si(OCHCH_3CH_3)$ gewinnen, dessen Kristallstruktur seit 1997 bekannt ist. Für die Produktbildung ist an zu nehmen, dass ein Teil des eingesetzten Silans weder mit dem gelösten Alkalimetall reagiert, noch ausreichend gut löslich ist, zumal die Verbindung ohne eingelagerte(s) Ammoniakmolekül(e) kristallisiert.

Durch einfache Solvolyse von $BeCl_2$ in flüssigem Ammoniak konnte die Verbindung $[Be(NH_3)_4]Cl_2 \cdot 17NH_3$ röntgenographisch charakterisiert werden, die den bis dato noch nicht mittels Kristallstrukturanalyse untersuchten dikationischen Berylliumtetraamminkomplex enthielt. Jene Kristalldaten wurden zusammen mit den Ergebnissen der Untersuchungen zu dessen Folgechemie 2011 von *F. Kraus* publiziert. Im Gegensatz dazu bildet BeF_2 , wie ebenfalls von *F. Kraus* gezeigt, bei der Solvolyse in Ammoniak keinen Tetraamminkomplex, sondern ein Berylliumdiammindifluoridmolekül. Kristalle dieser Verbindung konnten ebenso im Zuge des Ligandenaustauschs bei der unter 3.6.7 beschriebenen Methathesereaktion erhalten werden.

4 Zusammenfassung der Teilgebiete und Ausblick

4.1 Reaktionsverhalten von Tetraalkoxysilanen in flüssigem Ammoniak

Die vorgestellten Ergebnisse in dieser Arbeit verdeutlichen, dass Teilschritte der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen unter den bekannten Bedingungen im Sol-Gel-Prozess auch im Reaktionsmedium flüssiges Ammoniak ablaufen und somit im Rahmen der Alkoxysilikatchemie bisher nicht zugängliches anorganisches Neuland betreten wurde.

Die Bildung eines Trisilylamids nach einem S_N2 -Mechanismus unter Retention der Stereochemie entspricht der Hydrolysereaktion und damit der Bildung eines Silanols im wässrigen Milieu. Die Reaktion zu Bis(trialkoxysilyl)amid stellt eine Kondensationsreaktion dar. Im Verlauf dieser Reaktionen werden zahlreiche Alkoholate in Form von Abgangsgruppen gebildet, welche wiederum als Nucleophile am tetraedrisch koordinierten Si-Atom angreifen können und somit unter Erhöhung der Koordinationszahl des Siliciums die Bildung von Silanaten bewirken. Eine Zusammenfassung über die in flüssigem Ammoniak ablaufenden Reaktionen ist in Abbildung 120 gegeben.

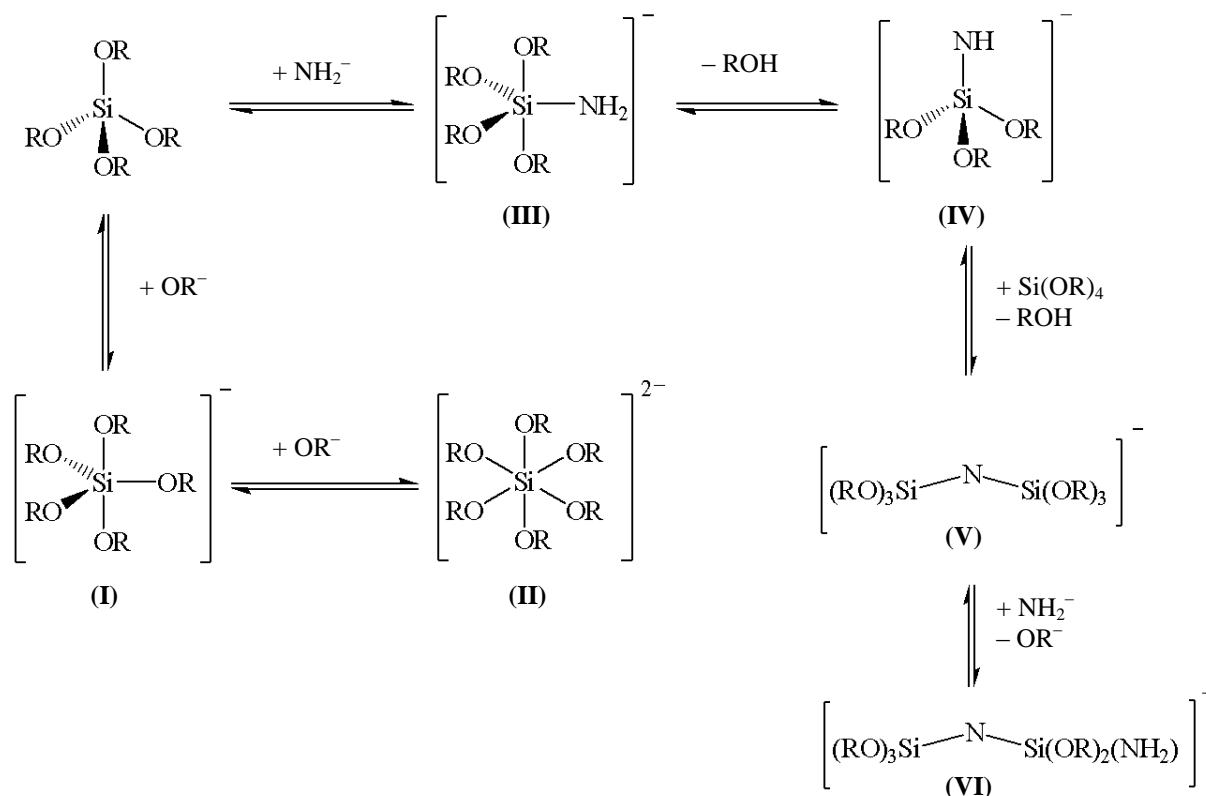


Abbildung 120. Schema zu den in Lösung ablaufenden Reaktionen (R=eingesetzte Alkylsubstituenten); (I–VI): Nummerierung für die gebildeten Anionen.

Tabelle 79. Übersicht zu den erhaltenen Reaktionsprodukten, nach Anionentypen (I–VI) geordnet.

Anionen	Verbindungen
[Si(OR)₅][−] (I)	K[Si(OCH ₃) ₅] M[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃ , (M=K, Rb, Cs) Na[Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] · NH ₃ Cs[Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] K[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅] · 2NH ₃ [(M@18-Krone-6)M][Si(OCH ₃) ₅] ₂ · NH ₃ , (M=K, Rb) (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH ₃) ₅] ₃ · 3NH ₃ (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH ₃) ₅] · [Si(OCH ₃) ₄] · NH ₃ [(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] ₂ · NH ₃ [(Cs@2.2.2-crypt)Cs][Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] ₂ · 2.5NH ₃ [(K@2.2.2-crypt)K]{[Si(OCH ₃) ₅]{N[Si(OCH ₃) ₃] ₂ }} · NH ₃ Cs ₂ {[Si(OCH ₂ CH ₃) ₅]{N[Si ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅ (NH ₂)]}} [(Cs@18-Krone-6)Cs ₄] {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅] ₂ {N[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃] ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃)}} · HOCH ₂ CH ₂ CH ₃ (Na@15-Krone-5)[Si(OCH ₂ CF ₃) ₅] · 2NH ₃ (K@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH ₂ CF ₃) ₅] · NH ₃ (Rb@2.2.2-crypt)[Si(OCH ₂ CF ₃) ₅]
[Si(OR)₆]^{2−} (II)	Na ₂ [Si(OCH ₂ CF ₃) ₆] · 6NH ₃ Cs ₂ [Si(OCH ₂ CF ₃) ₆] · 4NH ₃
[Si(OR)₄(NH₂)[−] (III)	K ₂ {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ (NH ₂)]{N[Si ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅ (NH ₂)]}} · NH ₃
[HNSi(OR)₃][−] (IV)	(Rb@18-Krone-6)[HNSi(OCH ₂ CH ₃) ₃] · HOCH ₂ CH ₃
{N[Si(OR)₃]₂][−] (V)	K{N[Si(OCH ₂ CH ₃) ₃] ₂ } · 0.5NH ₃ Rb{N[Si(OCH ₂ CH ₃) ₃] ₂ } (Na@15-Krone-5){N[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃] ₂ } [(K@2.2.2-crypt)K]{[Si(OCH ₃) ₅]{N[Si(OCH ₃) ₃] ₂ }} · NH ₃ [(Cs@18-Krone-6)Cs ₄] {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅] ₂ {N[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃] ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃)}} · HOCH ₂ CH ₂ CH ₃
{N[Si₂(OR)₅(NH₂)][−] (VI)	Na{N[Si ₂ (OCHCH ₃ CH ₃) ₅ (NH ₂)]} · 1.5NH ₃ Rb{N[Si ₂ (OCHCH ₃ CH ₃) ₅ (NH ₂)]} · 0.5NH ₃ K ₂ {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ (NH ₂)]{N[Si ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅ (NH ₂)]}} · NH ₃ Cs ₂ {[Si(OCH ₂ CH ₃) ₅]{N[Si ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅ (NH ₂)]}}

Wie im Laufe der Untersuchungen festgestellt wurde, üben Substituenteneinflüsse der Alkyliliganden, die eingesetzten Kation(en)/-komplexe oder die Lewis-Säure-Eigenschaften der Tetraalkylorthosilikate einen wesentlichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf und die Produktbildung aus. Alle Reaktionsprodukte, Intermediate, Abgangsgruppen oder Solvens-

moleküle, die im Reaktionsschema von Abbildung 120 aufgeführt sind, konnten als Komponenten in den erhaltenen Strukturen kristallographisch charakterisiert werden (Tabelle 79). Bemerkenswert ist zudem, dass es erstmals gelang, höher koordinierte Siliciumspezies mit diskreten Si–O₅- oder Si–O₆-Fragmenten kristallographisch zu charakterisieren. Von Ersteren existierten bis jetzt lediglich NMR-Daten. Eine Vielzahl solcher Pentaalkoxy- oder Hexaalkoxysilanate bildeten sich in Reaktionen, bei denen schwach Lewis-saures Tetramethoxy-, Tetraethoxy- und Tetrapropoxysilan oder das stärker Lewis-saure Tetrakis(2.2.2-trifluoroethoxysilan) als Ausgangsverbindungen eingesetzt wurden. Gleichzeitig ließ sich feststellen, dass Edukte mit längerkettigen oder verzweigten Alkylsubstituenten hauptsächlich zu monomeren oder dimeren Trialkoxysilylamidderivaten reagieren. Mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie gelang die Detektion rotverschobener Si–O-Streckschwingungen des Si–O_n-Gerüsts (n=5, 6) oder sogar von deren Deformationsschwingungen, wogegen ²⁹Si-NMR-Untersuchungen erfolglos blieben. Die Existenz der Si–N-Streckschwingung des Disilazangerüsts in IR-Spektren konnte nicht eindeutig geklärt werden. Weiter scheinen je nach Wahl der Bedingungen zu Reaktionsbeginn, das [Si(OCH₂CF₃)₆]²⁻- und {N[Si₂(OR)₅(NH₂)]}⁻-Anion (R=Alkylsubstituent) die möglichen isolierbaren Endstufen der abgelaufenen Reaktionen zu sein.

Einen Ausweg hierfür kann für weitere Reaktionen einerseits das stärker verzweigte Tetrakis(1.1.1.3.3.3-hexafluoro-2-propoxy)silan, Si[OCH(CF₃)₂]₄, bieten. Andererseits könnte grundsätzlich eine Erhöhung der Amidionenkonzentration in der Reaktionslösung bewirken, dass der Aufbau zusätzlicher Si–N-Bindungen hin zu Oligo- oder Cyclomeren der Silazane begünstigt wird.

4.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Der Einfluss des amphoteren Verhaltens von Ammoniak in Wasserstoffbrückenbindungen war in den vielen Strukturen kristallographisch charakterisierter Verbindungen zu beobachten. Hierbei wurden einige Struktur motive infolge der Wechselwirkungen von Ammoniakmolekülen oder seinen Amidderivaten mit verschiedenen Akzeptoren realisiert. Neben ihrer Donorfunktion in Wasserstoffbrückenbindungen agieren die Stickstoff-Spezies selbst auch als Akzeptoren. Zusätzlich konnte die Bildung von $\text{N-H}\cdots\text{A}_1$ - mit $\text{A}_1=\text{O}$ -, F- oder S-Atomen sowie $\text{O-H}\cdots\text{A}_2$ -Brückenbindungen mit $\text{A}_2=\text{O}$ - oder N-Akzeptoren beobachtet werden. Eine Stärkecharakterisierung wurde an den jeweiligen Stellen in dieser Arbeit ausführlich beschrieben. Die nachfolgenden Tabellen 80–84 verschaffen einen Überblick bezüglich der ausgebildeten und in dieser Arbeit diskutierten H-Brückenbindungen und beinhalten die gemittelten Werte für Abstände und Winkel der jeweiligen Verbindungen. Das Histogramm in Abbildung 121 dient dabei als Übersicht. Wie daraus hervorgeht, werden die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von Kristallalkoholmolekülen zu Alkoholationen oder Amidionen gebildet. Mittelstarke Wechselwirkungen finden in $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Systemen statt. Die schwächeren Interaktionen liegen innerhalb von $\text{N-H}\cdots\text{N}$ -, $\text{N-H}\cdots\text{F}$ - und $\text{N-H}\cdots\text{S}$ -Brückenbindungen vor. Die Abstufungen hinsichtlich der Stärke und Richtungspräferenz der Wasserstoffbrückenbindungen stimmen mit den bekannten Trends aus anderen Arbeiten überein^[109, 119].

Abgesehen davon wird in solchen Arbeiten nur ein sehr geringer Beitrag zu diesem relativ unerforschten Teilgebiet der anorganischen Strukturchemie hinzugefügt. Auch in zukünftigen Untersuchungen darf die Charakterisierung von kationischen und anionischen $\text{D-H}\cdots\text{A}$ -Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{D}=\text{N}$, O; $\text{A}=\text{N}$, O, F, S, Cl usw.) in Ammoniakaten mit den gängigen Analysemethoden nicht vernachlässigt werden, um damit Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu gut untersuchten $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Brückenbindungen in Hydraten fortlaufend herauszuarbeiten.

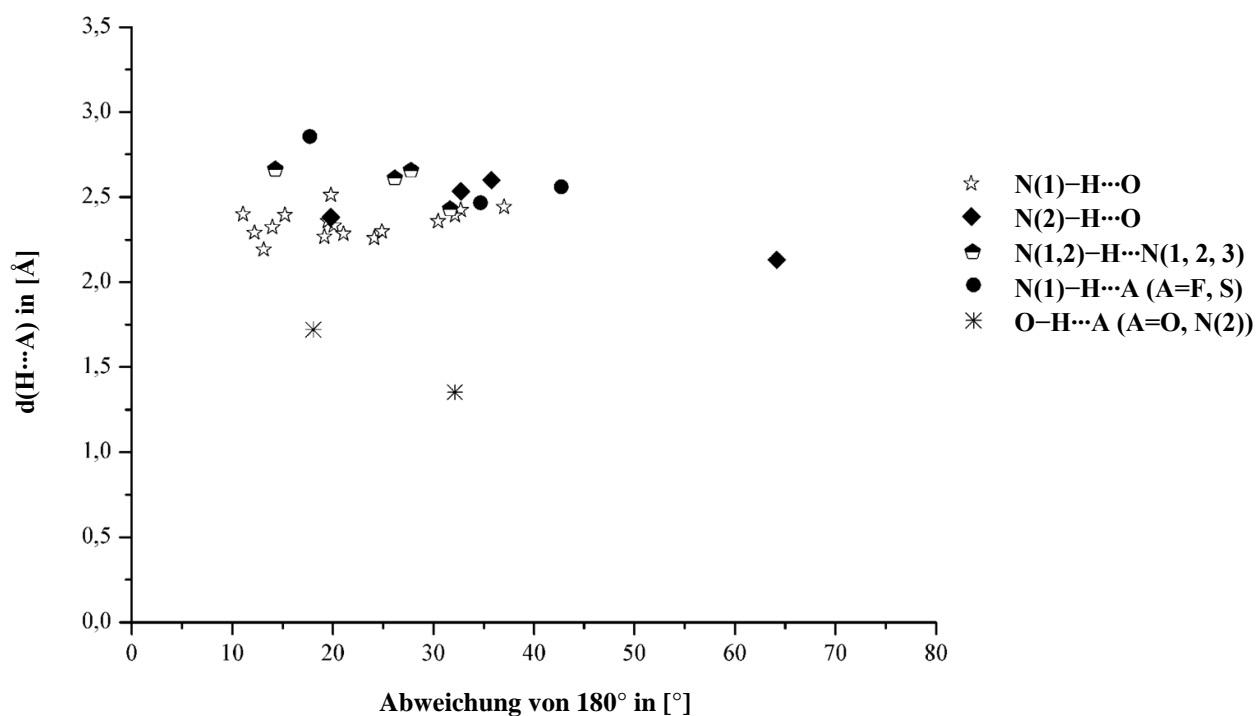


Abbildung 121. Histogramm als Übersicht für die diskutierten Wasserstoffbrückenbindungen.

Abkürzungen: $\text{N}(1)=\text{NH}_3$; $\text{N}(2)=\text{RNH}_2$, RNH^- ; $\text{N}(3)=(\text{NSi}_2\text{R}_6)^-$; $\text{O}=\text{ROH}$, Si-O_5 , Si-O_6 , Acetat- und Alkoholationen, 18-Krone-6-Molekül; $\text{F}=\text{Si-O}_5$, Si-O_6 ; $\text{S}=\text{S}_3^{2-}$.

Tabelle 80. Übersicht von $\text{NH}_2\text{--H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen; Abkürzung: Verkürzung gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien.

N–H\cdotsO-Wasserstoffbrückenbindungen						
<i>N(1):NH₃; O:Si–O₅, Si–O₆, Acetat, 18-Krone-6-Derivat, Isopropanolat</i>						
Verbindung	d(D–H) in [Å]	d(H\cdotsA) in [Å]	Verkürzung geg. v.d.W.-R. in [%]	∠(D–H\cdotsA) in [°]	Abweichung von 180° in [°]	d(D\cdotsA) in [Å]
K[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃	0.865	2.395	9.4	165.8	15.2	3.235
Rb[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃	0.950	2.333	10.6	159.9	20.1	3.243
Cs[Si(OCH ₃) ₅] · NH ₃	0.892	2.358	9.7	160.5	19.5	3.209
Na[Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] · NH ₃	0.906	2.513	3.7	160.2	19.8	3.377
(Rb@Dibenzo-18-Krone-6) [Si(OCH ₃) ₅] · [Si(OCH ₃) ₄] · NH ₃	0.980	2.441	6.5	143.0	37.0	3.219
[(Rb@18-Krone-6)Rb] [Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] · NH ₃	0.779	2.424	7.1	147.3	32.7	3.108
[(Cs@2.2.2-crypt)Cs] [Si(OCH ₂ CH ₃) ₅] · 2.5NH ₃	0.860	2.191	16.1	166.9	13.1	3.035
Na{N[Si ₂ (OCHCH ₃ CH ₃) ₅ (NH ₂)]} · 1.5NH ₃	0.988	2.267	13.2	160.9	19.1	3.207
K{N[Si(OCH ₂ CH ₃) ₃] ₂] · 0.5NH ₃	0.800	2.322	11.0	166.0	14.0	3.105
[(K@2.2.2-crypt)K] {[Si(OCH ₃) ₅]{N[Si(OCH ₃) ₃] ₂]} · NH ₃	0.960	2.399	8.1	168.5	11.5	3.343
K ₂ {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ (NH ₂)] {N[Si ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅ (NH ₂)]} · NH ₃	0.903	2.259	13.4	155.9	24.1	3.102
(Na@15-Krone-5) [Si(OCH ₂ CF ₃) ₅] · 2NH ₃	0.821	2.392	8.4	147.9	32.1	3.117
(K@Dibenzo-18-Krone-6) [Si(OCH ₂ CF ₃) ₅] · NH ₃	0.911	2.283	12.5	158.9	21.1	3.150
[Cu(NH ₃) ₆](CH ₃ CO ₂) ₂ · NH ₃	0.851	2.291	12.2	168.7	11.3	3.127
K ₂ (C ₈ O ₅ H ₁₆) · NH ₃	0.893	2.297	12.0	155.1	24.9	3.128
Na(OCHCH ₃ CH ₃) · NH ₃	0.877	2.358	9.7	149.5	30.5	3.141

Tabelle 81. Übersicht von $\text{NH--H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen.

N–H\cdotsO-Wasserstoffbrückenbindungen						
<i>N(2):RNH₂, RNH[–]; O:Si–O₅, Si–O₆, Ethanolat</i>						
Verbindung	d(D–H) in [Å]	d(H\cdotsA) in [Å]	Verkürzung geg. v.d.W.-R. in [%]	∠(D–H\cdotsA) in [°]	Abweichung von 180° in [°]	d(D\cdotsA) in [Å]
Na{N[Si ₂ (OCHCH ₃ CH ₃) ₅ (NH ₂)]} · 1.5NH ₃	0.839	2.525	3.3	147.3	32.7	3.260
Rb{N[Si ₂ (OCHCH ₃ CH ₃) ₅ (NH ₂)]} · 0.5NH ₃	0.780	2.591	0.7	144.3	35.7	3.256
K ₂ {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ (NH ₂)] {N[Si ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅ (NH ₂)]} · NH ₃	0.912	2.373	9.1	160.2	19.8	3.249
(Rb@18-Krone-6) [HNSi(OCH ₂ CH ₃) ₃] · HOCH ₂ CH ₃	0.880	2.123	18.7	115.9	64.1	2.629

Tabelle 82. Übersicht von N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen; mit verschiedenen Stickstoff-Donoratomen

N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen						
<i>N(1,2):NH₃, R NH₂; A=N(1,2,3): NH₃, RNH₂, [NSi₂R₆][−]</i>						
Verbindung	d(D–H) in [Å]	d(H···A) in [Å]	Verkürzung geg. v.d.W.-R. in [%]	∠(D–H···A) in [°]	Abweichung von 180° in [°]	d(D···A) in [Å]
Na{N[Si ₂ (OCHCH ₃ CH ₃) ₅ (NH ₂)]} · 1.5NH ₃	0.892	2.422	8.3	148.4	31.6	3.221
[Li(NH ₃) ₄][Li(NH ₃) ₃ S ₃]	0.873	2.604	0.2	153.9	26.1	3.410
K ₂ {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ (NH ₂)] {N[Si ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅ (NH ₂)]} · NH ₃	0.852	2.656	0.0	165.8	14.2	3.487
Cs ₂ {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅] {N[Si ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃)(NH ₂)]}}	0.886	2.649	0.0	152.3	27.7	3.457

Tabelle 83. Übersicht von NH₂–H···A-Wasserstoffbrückenbindungen; mit F- oder S-Akzeptoratomen.

N–H···A-Wasserstoffbrückenbindungen						
<i>N(1):NH₃; A=F:Si–O₅, Si–O₆; A=S:S₃^{2−}</i>						
Verbindung	d(D–H) in [Å]	d(H···A) in [Å]	Verkürzung geg. v.d.W.-R. in [%]	∠(D–H···A) in [°]	Abweichung von 180° in [°]	d(D···A) in [Å]
(Na@15-Krone-5) [Si(OCH ₂ CF ₃) ₅] · 2NH ₃	0.963	2.458	4.4	145.2	34.8	3.266
Na ₂ [Si(OCH ₂ CF ₃) ₆] · 6NH ₃	0.867	2.552	0.8	137.2	42.8	3.199
[Li(NH ₃) ₄][Li(NH ₃) ₃ S ₃]	0.875	2.848	5.1	162.2	17.8	3.677

Tabelle 84. Übersicht von O–H···A-Wasserstoffbrückenbindungen; mit O- oder N-Akzeptoratomen.

O–H···A-Wasserstoffbrückenbindungen						
<i>O:Kristallalkoholmolekül; A=O: Propanolat; A=N(2):RNH[−]</i>						
Verbindung	d(D–H) in [Å]	d(H···A) in [Å]	Verkürzung geg. v.d.W.-R. in [%]	∠(D–H···A) in [°]	Abweichung von 180° in [°]	d(D···A) in [Å]
[(Cs@18-Krone-6)Cs ₄] {[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₅] ₂ {N[Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃] ₂ (OCH ₂ CH ₂ CH ₃) · HOCH ₂ CH ₂ CH ₃	1.182	1.344	48.5	147.9	32.1	2.428
(Rb@18-Krone-6) [HNSi(OCH ₂ CH ₃) ₃] · HOCH ₂ CH ₃	0.946	1.713	35.1	161.9	18.1	2.629

5 Anhang

5.1 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter **2007**.
- [2] J. S. Kilby, *Ieee Transactions on Electron Devices* **1976**, 23, 648-654.
- [3] A. Goetzberger, C. Hebling, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, 62, 1-19.
- [4] S. Rentzing, *neue energie* **2010**, 05/2010, 50-59.
- [5] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley, **1979**.
- [6] C. Raab, Simkó, M., Fiedeler, U., Nentwich, M., Gázsó, A., *NanoTrust-Dossiers* **2008**, 006.
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, **1990**.
- [8] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, **2005**.
- [9] G. Philipp, H. Schmidt, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, 63, 283-292; N. Hüsing, U. Schubert, *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, 37, 23-45; H. K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, 35, 176-184.
- [10] S. Sakka, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, 46, 241-249.
- [11] www.centexbel.be/files/test/solgel_gr.GIF.
- [12] W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, 26, 62-69.
- [13] R. Tacke, Pülm, M., Wagner, B., *Advances in Organometallic Chemistry* **1999**, 44, 221-273.
- [14] R. Tacke, Seiler, O., in *In Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems* (Ed.: P. Jutzi, Schubert, U.), Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2003**, pp. 324-337.
- [15] R. Bertermann, A. Biller, M. Kaupp, M. Penka, O. Seiler, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, 22, 4104-4110; O. Seiler, C. Burschka, S. Metz, M. Penka, R. Tacke, *Chemistry-a European Journal* **2005**, 11, 7379-7386; O. Seiler, C. Burschka, D. Schwahn, R. Tacke, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 2318-2325; S. Metz, C. Burschka, D. Platte, R. Tacke, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, 7006-7009; S. Metz, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2008**, 27, 6032-6034; S. Metz, B. Theis, C. Burschka, R. Tacke, *Chemistry-a European Journal* **2010**, 16, 6844-6856; S. Cota, M. Beyer, R. Bertermann, C. Burschka, K. Goetz, M. Kaupp, R. Tacke, *Chemistry-a European Journal* **2010**, 16, 6582-6589.
- [16] O. Seiler, C. Burschka, T. Fenske, D. Troegel, R. Tacke, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 5419-5424.
- [17] B. Theis, J. Weiß, W. P. Lippert, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke, *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, 2202-2206.
- [18] R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, A. C. Sau, J. M. Holmes, *Organometallics* **1984**, 3, 341-347; R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. M. Holmes, *Inorganic Chemistry* **1985**, 24, 2009-2015; S. Tandura, N., Voronkov, M. G., Alekseev, N., V., *Topics in Current Chemistry* **1986**, 131, 99-189; R. Corriu, J., P., Young, J., C., *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, **1989**; R. O. Day, C. Sreelatha, J. A. Deiters, S. E. Johnson, J. M. Holmes, L. Howe, R. R. Holmes, *Organometallics* **1991**, 10, 1758-1766; R. R. Holmes, *Chemical Reviews* **1996**, 96, 927-950; R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dragota, *Zeitschrift für*

- Anorganische und Allgemeine Chemie* **2004**, 630, 2006-2012; D. Kost, I. Kalikhman, *Accounts of Chemical Research* **2008**, 42, 303-314.
- [19] K. C. K. Swamy, V. Chandrasekhar, J. J. Harland, J. M. Holmes, R. O. Day, R. R. Holmes, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 2341-2348.
- [20] R. R. Holmes, *Chemical Reviews* **1990**, 90, 17-31.
- [21] R. Tacke, M. Muhleisen, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 4191-4193.
- [22] R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, W. Man, *Organometallics* **1988**, 7, 237-238; A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1988**, 61, 101-106; J. L. Brefort, R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, W. W. C. Wongchiman, *Organometallics* **1990**, 9, 2080-2085; R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, Q. Wang, *Organometallics* **1991**, 10, 3200-3205; C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chemical Reviews* **1993**, 93, 1371-1448.
- [23] N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 5563-5568.
- [24] S. D. Kinrade, R. J. Hamilton, A. S. Schach, C. T. G. Knight, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 961-963; S. D. Kinrade, A. S. Schach, R. J. Hamilton, C. T. G. Knight, *Chemical Communications* **2001**, 1564-1565; S. D. Kinrade, E. W. Deguns, A.-M. E. Gillson, C. T. G. Knight, *Dalton Transactions* **2003**, 3713-3716; K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angewandte Chemie* **2003**, 115, 1088-1093.
- [25] J. Jander, *Anorganische und Allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1966**.
- [26] O. Schmitz-DuMont, Merten, D., Eiding, D., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1963**, 319, 362-374.
- [27] H. Buerger, Wannagat, U., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1963**, 319, 244-252.
- [28] U. Wannagat, Behmel, K., Wolf, H., Buerger, H., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1964**, 333, 62-70.
- [29] E. Zintl, Harder, A., *Journal of Physical Chemistry* **1931**, 14, 265-284.
- [30] T. Kottke, D. Stalke, *Journal of Applied Crystallography* **1993**, 26, 615-619.
- [31] D. Stalke, *Chemical Society Reviews* **1998**, 27, 171-178.
- [32] X.-A. 1.35, in *Stoe & Cie GmbH*, **2006**.
- [33] Bruker Analytical X-ray System, X-PREP - Data Preparation Space Exploration, Version 5.1/NT, **1997**.
- [34] V. Petricek, Dusek, M., Palatinus, L., Vol. *Jana 2006, Crystallographic Computing System for Standard and Modulated Structures*.
- [35] G. M. Sheldrick, University of Göttingen, SHELXS-97, **1997**.
- [36] L. Palatinus, G. Chapuis, *Journal of Applied Crystallography* **2007**, 40, 786-790.
- [37] G. M. Sheldrick, University of Göttingen, SHELXL-97, **1997**.
- [38] X-RED, **1998**, *Stoe & Cie GmbH Darmstadt*; X-SHAPE, **1998**, *Stoe & Cie GmbH Darmstadt*.
- [39] A. L. Spek, PLATON- A Multipurpose Crystallographic Tool, Version 1.12 Utrecht University, **2005**.
- [40] A. Bondi, *Journal of Physical Chemistry* **1964**, 68, 441-451.
- [41] Diamond, Version 3.2 Bonn, Brandenburg, K., **2008**.
- [42] Origin, Version 7.5, (OriginLab, Northampton, MA).
- [43] L. Hackspill, *Helvetica Chimica Acta* **1928**, 11, 1003-1026.
- [44] C. F. Froberger, *Inorganic Chemistry* **1960**, 25, 311-312.
- [45] T. J. Scheubeck, Dissertation, Universität Regensburg (Regensburg), **2009**.

- [46] J. P. O. Bohger, R. R. Essmann, H. Jacobs, *Journal of Molecular Structure* **1995**, 348, 325-328.
- [47] G. Linde, R. Juza, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1974**, 409, 199-214.
- [48] A. Müller, R. Kebabcioglu, B. Krebs, P. Bouclier, J. Portier, P. Hagenmuller, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1969**, 368, 31-35; L. M. Tack, N. H. Rosenbaum, J. C. Owrutsky, R. J. Saykally, *The Journal of Chemical Physics* **1986**, 85, 4222-4227.
- [49] W. Sterzel, W. D. Schnee, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1970**, 376, 134-143.
- [50] A. Stuhr, H. Jacobs, R. Juza, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1973**, 395, 291-300.
- [51] M. G. M. Vandervis, R. J. M. Konings, A. Oskam, T. L. Snoeck, *Journal of Molecular Structure* **1992**, 274, 47-57.
- [52] M. Perttilä, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1979**, 35, 585-592.
- [53] A. Kolomeitsev, G. Bissky, E. Lork, V. Movchun, E. Rusanov, P. Kirsch, G. V. Roschenthaler, *Chemical Communications* **1999**, 1017-1018.
- [54] S. Deerenberg, M. Schakel, A. de Keijzer, M. Kranenburg, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chemical Communications* **2002**, 348-349.
- [55] E. P. A. Couzijn, M. Schakel, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angewandte Chemie, International Edition* **2004**, 43, 3440-3442.
- [56] D. Ballweg, Liu, Y., Guzei, I. A., West, R., *Silicon Chemistry* **2002**, 1, 55-58.
- [57] A. deKeijzer, F. J. J. deKanter, M. Schakel, R. F. Schmitz, G. W. Klumpp, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, 35, 1127-1128; A. de Keijzer, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, V. P. Osinga, G. W. Klumpp, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, 548, 29-32.
- [58] E. P. A. Couzijn, A. W. Ehlers, M. Schakel, K. Lammertsma, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 13634-13639; E. P. A. Couzijn, D. W. F. van den Engel, J. C. Slootweg, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Schakel, K. Lammertsma, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 3741-3751.
- [59] K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1999**, 625, 541-543.
- [60] G. J. Gainsford, T. Kemmitt, N. B. Milestone, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1995**, 51, 8-10.
- [61] R. Tacke, B. Pfrommer, M. Pulm, R. Bertermann, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, 807-816.
- [62] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Vanriijn, G. C. Verschoor, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1984**, 1349-1356.
- [63] Muettert.El, Guggenbe.Lj, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96, 1748-1756.
- [64] I. S. Ignatyev, A. N. Lazarev, T. F. Tenisheva, B. F. Shchegolev, *Journal of Molecular Structure* **1991**, 244, 193-202.
- [65] L. H. Boonstra, F. C. Mijlhoff, G. Renes, A. Spelbos, *Journal of Molecular Structure* **1975**, 28, 129-135.
- [66] G. R. Desiraju, Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [67] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [68] K. Hashimoto, K. Morokuma, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 4151-4159.

- [69] K. Hashimoto, K. Morokuma, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 11436-11443.
- [70] E. Kroke, Y. L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, *Materials Science & Engineering R-Reports* **2000**, *26*, 97-199.
- [71] R. Riedel, A. Gurlo, E. Ionescu, *Chemie in unserer Zeit* **2010**, *44*, 208-227.
- [72] C. R. Krueger, Rochow, E.G., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1964**, *A2*, 3179-3189.
- [73] E. Larsson, Bjellerup, L., *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 995-997; R. Fressenden, Fressenden, J., S., *Chemical Reviews* **1961**, *61*, 361-388.
- [74] Y. Blum, R. M. Laine, *Organometallics* **1986**, *5*, 2081-2086.
- [75] R. Osthoff, C., Kantor, A., *Inorganic Syntheses* **1957**, *5*, 55-63.
- [76] H. Kriegsmann, Engelhardt, G., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1961**, *310*, 100-109.
- [77] L. W. Breed, R. L. Elliott, J. C. Wiley, *Journal of Organometallic Chemistry* **1971**, *31*, 179-185.
- [78] A. G. Robiette, Sheldric.Gm, Sheldric.Ws, B. Beagley, Cruicksh.Dw, J. J. Monaghan, B. J. Aylett, I. A. Ellis, *Chemical Communications* **1968**, 909-910.
- [79] R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Gruning, *Journal of Organometallic Chemistry* **1978**, *157*, 229-237.
- [80] R. Gruning, J. L. Atwood, *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, *137*, 101-111.
- [81] A. M. Domingos, Sheldric.Gm, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1974**, *30*, 517-519.
- [82] K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada, H. Tanaka, T. Yamane, *Journal of the American Ceramic Society* **1975**, *58*, 90-91.
- [83] R. Grun, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1979**, *35*, 800-804.
- [84] H. Jacobs, H. Mengis, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1993**, *619*, 303-310.
- [85] N. W. Mitzel, A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 4143-4148.
- [86] J. L. Gay-Lussac, Thenard, L. J., *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil* **1809**, 210-211.
- [87] J. Davy, *Philosophical Transactions* **1812**, *1*, 352; J. Davy, *Liebigs Annalen der Chemie* **1813**, 178.
- [88] J. J. Berzelius, *Annales de chimie et de physique* **1824**, 291.
- [89] B. Gossner, Kraus, O., *Zeitschrift für Kristallographie* **1934**.
- [90] M. S. Gordon, M. T. Carroll, L. P. Davis, L. W. Burggraf, *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 8125-8128.
- [91] K. Puhakainen, D. Benson, J. Nylen, S. Konar, E. Stoyanov, K. Leinenweber, U. Haussermann, *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 3156-3160.
- [92] O. S. Binbrek, A. Anderson, *Chemical Physics Letters* **1972**, *15*, 421-427.
- [93] R. J. Hill, M. D. Newton, G. V. Gibbs, *Journal of Solid State Chemistry* **1983**, *47*, 185-200.
- [94] D. K. Swanson, C. T. Prewitt, *American Mineralogist* **1983**, *68*, 581-585.
- [95] L. W. Finger, R. M. Hazen, B. A. Fursenko, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1995**, *56*, 1389-1393.
- [96] C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 758-760.
- [97] C. Plitzko, G. Meyer, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1996**, *622*, 1646-1650.
- [98] F. Kraus, S. A. Baer, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2010**, *636*, 414-422.

- [99] T. Tozawa, Y. Yamane, T. Mukaiyama, *Chemistry Letters* **2005**, 34, 1586-1587.
- [100] H. A. Jahn, Teller E., *Proceedings of the Royal Society* **1937**, 161, 220-235.
- [101] T. Distler, P. A. Vaughan, *Inorganic Chemistry* **1967**, 6, 126-129.
- [102] M. Pavelka, M. Simanek, J. Sponer, J. V. Burda, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110, 4795-4809.
- [103] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Crystallographica* **1953**, 227-232.
- [104] K. Brandl, Dissertation, Universität Regensburg (Regensburg), **2009**.
- [105] P. Bottcher, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1980**, 467, 149-157.
- [106] P. Bottcher, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1977**, 432, 167-172.
- [107] P. Bottcher, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1980**, 461, 13-21.
- [108] T. Roßmeier, Diplomarbeit, Universität Regensburg (Regensburg), **2002**; T. Roßmeier, Dissertation, Universität Regensburg (Regensburg), **2005**.
- [109] M. Meier, Diplomarbeit, Universität Regensburg (Regensburg), **2008**.
- [110] O. Härtl, Dissertation, Universität Regensburg (Regensburg), **2012**.
- [111] T. Greiser, E. Weiss, *Chemische Berichte-Recueil* **1979**, 112, 844-848.
- [112] F. Kraus, S. A. Baer, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, *Chemistry - A European Journal* **2012**, 18, 2131-2142.
- [113] F. Kraus, M. B. Fichtl, S. A. Baer, *Zeitschrift für Naturforschung, Teil B* **2009**, 64, 257-262.
- [114] Z. G. Huang, J. Gallucci, X. N. A. Chen, T. Yisgedu, H. K. Lingam, S. G. Shore, J. C. Zhao, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 2743-2745.
- [115] Z. Jedlinski, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1986**, 187, 795-799.
- [116] P. M. Cauliez, J. E. Jackson, J. L. Dye, *Tetrahedron Letters* **1991**, 32, 5039-5042.
- [117] F. Kraus, Dissertation, Universität Regensburg (Regensburg), **2005**.
- [118] R. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, 3533-3539.
- [119] C. Güntner, Diplomarbeit, Universität Regensburg (Regensburg), **2009**.

5.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

K[Si(OCH₃)₅]

Tabelle 85. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von K[Si(OCH₃)₅].

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	3838(2)	1194(2)	6097(2)	34(1)	H(2A)	5960(80)	-220(80)	1070(50)	0(15)
K(2)	1462(3)	3982(2)	11106(2)	35(1)	H(2B)	6880(180)	1030(150)	1140(110)	70(40)
Si(1)	3944(3)	1729(2)	3095(2)	29(1)	H(2C)	4400(80)	1250(70)	1120(50)	0(15)
Si(2)	1712(3)	3671(2)	8065(2)	31(1)	H(3A)	2653	-165	2093	71
O(1)	5253(7)	1686(7)	4222(5)	34(2)	H(3B)	2709	356	916	71
O(2)	5490(8)	739(7)	2434(5)	40(2)	H(3C)	1035	608	1564	71
O(3)	2588(8)	1735(6)	2000(5)	35(2)	H(4A)	3978	3916	4391	62
O(4)	3646(8)	3330(7)	2918(5)	35(2)	H(4B)	3209	5066	3624	62
O(5)	2795(7)	1062(7)	3984(5)	34(2)	H(4C)	5101	4452	3538	62
O(6)	1195(8)	2621(6)	7060(5)	34(2)	H(5A)	611	1773	3427	63
O(7)	830(9)	4992(7)	7402(5)	38(2)	H(5B)	612	1437	4651	63
O(8)	635(9)	3131(7)	9068(5)	40(2)	H(5C)	818	305	3803	63
O(9)	2211(8)	4683(7)	9107(5)	37(2)	H(6A)	-940(150)	3020(120)	5930(100)	50(30)
O(10)	3644(8)	2974(7)	7787(5)	39(2)	H(6B)	-690(100)	1780(90)	6870(60)	15(19)
C(1)	6861(13)	1888(13)	4100(10)	46(3)	H(6C)	-1070(100)	3280(80)	7190(60)	5(17)
C(2)	5882(15)	734(12)	1313(9)	49(3)	H(7A)	1130(80)	4100(70)	6060(50)	0(15)
C(3)	2216(15)	537(11)	1612(8)	47(3)	H(7B)	-420(90)	5510(70)	6020(50)	0(15)
C(4)	4014(13)	4269(10)	3681(8)	41(2)	H(7C)	1500(200)	5690(180)	6220(130)	80(50)
C(5)	1074(12)	1151(11)	3965(8)	42(2)	H(8A)	-1088	2095	8878	66
C(6)	-451(13)	2723(11)	6741(9)	43(2)	H(8B)	119	1611	9822	66
C(7)	814(16)	5195(12)	6263(8)	50(3)	H(8C)	706	1322	8636	66
C(8)	47(14)	1947(11)	9104(8)	44(3)	H(9A)	3640	5621	8302	65
C(9)	2867(14)	5796(10)	8887(8)	43(2)	H(9B)	3426	6032	9508	65
C(10)	5012(16)	2992(13)	8438(12)	53(3)	H(9C)	1988	6506	8700	65
H(1A)	7180(150)	2310(130)	3440(100)	50(30)	H(10A)	6020(190)	2680(150)	8210(110)	60(40)
H(1B)	7010(170)	2360(150)	4820(120)	70(40)	H(10B)	4900(190)	2800(160)	9130(130)	70(50)
H(1C)	7720(190)	1140(160)	4040(110)	70(40)	H(10C)	5190(180)	3980(170)	8420(110)	70(40)

Tabelle 86. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von K[Si(OCH₃)₅].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	38(1)	32(1)	30(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)	O(9)	45(4)	30(4)	41(4)	-2(3)	-2(3)	-17(3)
K(2)	40(1)	34(1)	28(1)	-1(1)	-1(1)	-4(1)	O(10)	36(4)	39(4)	42(4)	-6(3)	-6(3)	-5(3)
Si(1)	30(1)	28(1)	31(1)	1(1)	-2(1)	-6(1)	C(1)	32(5)	46(7)	61(7)	6(5)	-9(5)	-14(5)
Si(2)	36(1)	30(1)	28(1)	-4(1)	-2(1)	-8(1)	C(2)	56(7)	53(8)	39(6)	-2(5)	16(5)	-11(6)
O(1)	26(3)	41(4)	37(3)	3(3)	-8(2)	-10(3)	C(3)	66(7)	38(6)	39(5)	-9(4)	-10(5)	-14(6)
O(2)	41(4)	40(4)	35(4)	0(3)	3(3)	0(3)	C(4)	43(6)	33(6)	48(6)	-3(4)	0(4)	-7(5)
O(3)	44(4)	24(4)	39(4)	-6(3)	-11(3)	-9(3)	C(5)	32(5)	51(7)	47(6)	-6(5)	0(4)	-18(5)
O(4)	35(3)	35(4)	36(3)	0(3)	-6(3)	-8(3)	C(6)	37(5)	39(6)	52(6)	-12(5)	-9(5)	-8(5)
O(5)	24(3)	41(4)	37(3)	-1(3)	-2(2)	-7(3)	C(7)	67(8)	50(7)	38(6)	9(5)	-16(5)	-26(6)

O(6)	33(3)	29(4)	39(3)	-12(3)	-8(3)	-1(3)	C(8)	52(6)	42(6)	43(6)	4(4)	-4(4)	-24(5)
O(7)	48(4)	29(4)	36(4)	-4(3)	-2(3)	-1(3)	C(9)	55(6)	30(5)	49(6)	-9(4)	0(5)	-19(5)
O(8)	52(4)	33(4)	39(4)	-4(3)	-7(3)	-16(3)	C(10)	40(6)	46(8)	72(9)	-4(6)	-10(6)	-9(6)

K[Si(OCH₃)₅] · NH₃

Tabelle 87. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von K[Si(OCH₃)₅] · NH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	550(1)	9190(1)	-14(1)	30(1)	H(2C)	387(12)	10400(30)	-1278(17)	64(9)
K(2)	1206(1)	4207(1)	-627(1)	29(1)	H(2D)	1595(12)	7390(30)	-3390(20)	65(10)
K(3)	1763(1)	5868(1)	-1822(1)	39(1)	H(2E)	2034(12)	7510(20)	-2975(16)	52(8)
Si(1)	569(1)	12077(1)	-20(1)	27(1)	H(2F)	1667(12)	8000(30)	-2742(19)	69(11)
Si(2)	1238(1)	7198(1)	-720(1)	28(1)	H(3A)	1574(10)	10620(20)	-9(15)	48(8)
Si(3)	1752(1)	3146(1)	-1977(1)	29(1)	H(3B)	1548(10)	11510(20)	538(17)	50(8)
O(1)	987(1)	12909(1)	515(1)	32(1)	H(3C)	1550(11)	11800(30)	-204(17)	59(9)
O(2)	162(1)	11212(1)	-550(1)	32(1)	H(3D)	2905(13)	6240(30)	-1180(20)	71(12)
O(3)	965(1)	11221(1)	-138(1)	29(1)	H(3E)	2763(13)	6470(30)	-1920(20)	81(12)
O(4)	296(1)	11839(1)	622(1)	40(1)	H(3F)	2844(17)	5390(40)	-1600(30)	113(17)
O(5)	417(1)	13134(1)	-582(1)	37(1)	H(4A)	799(12)	11880(30)	1510(16)	59(9)
O(6)	1615(1)	6125(1)	-396(1)	29(1)	H(4B)	375(11)	11210(30)	1585(18)	67(10)
O(7)	850(1)	8214(1)	-1074(1)	34(1)	H(4C)	365(12)	12510(30)	1581(18)	70(10)
O(8)	911(1)	6194(1)	-1156(1)	38(1)	H(5A)	-228(11)	12810(30)	-1034(17)	62(9)
O(9)	1194(1)	7604(1)	93(1)	34(1)	H(5B)	-102(13)	13950(40)	-750(20)	78(12)
O(10)	1638(1)	7715(1)	-1089(1)	35(1)	H(5C)	-31(19)	13780(50)	-1460(30)	140(20)
O(11)	2228(1)	2372(1)	-1973(1)	37(1)	H(6A)	2167(9)	5780(20)	329(14)	38(7)
O(12)	1283(1)	3970(1)	-1967(1)	34(1)	H(6B)	2078(9)	6950(20)	260(15)	45(7)
O(13)	1433(1)	2046(1)	-2215(1)	40(1)	H(6C)	2250(10)	6450(20)	-326(15)	44(7)
O(14)	1925(1)	3509(1)	-1100(1)	33(1)	H(7A)	386(11)	8390(20)	-2004(16)	57(8)
O(15)	1876(1)	3992(1)	-2582(1)	39(1)	H(7B)	834(11)	9100(30)	-1938(16)	56(9)
C(1)	864(1)	13889(2)	782(2)	48(1)	H(7C)	844(10)	7920(20)	-2112(16)	52(8)
C(2)	164(1)	10964(2)	-1266(1)	41(1)	H(8A)	315(14)	5500(40)	-1370(20)	94(13)
C(3)	1437(1)	11314(2)	58(1)	36(1)	H(8B)	288(13)	6670(30)	-1090(20)	83(12)
C(4)	471(1)	11861(2)	1361(1)	42(1)	H(8C)	347(14)	6450(30)	-1900(20)	96(13)
C(5)	-19(1)	13376(3)	-1006(3)	75(1)	H(9A)	1468(12)	6510(30)	803(18)	69(10)
C(6)	2057(1)	6343(2)	-1(1)	35(1)	H(9B)	1176(12)	7310(30)	1054(19)	67(10)
C(7)	725(1)	8411(2)	-1819(1)	41(1)	H(9C)	1014(13)	6450(30)	620(20)	78(11)
C(8)	436(1)	6199(3)	-1369(2)	60(1)	H(10A)	1546(11)	9290(30)	-1019(17)	60(9)
C(9)	1237(1)	6951(2)	709(1)	39(1)	H(10B)	2059(17)	8960(40)	-910(30)	113(15)
C(10)	1734(1)	8813(2)	-1156(2)	46(1)	H(10C)	1700(15)	9010(40)	-1680(30)	109(15)
C(11)	2287(1)	1400(2)	-1576(2)	49(1)	H(11A)	2131(10)	790(30)	-1883(16)	52(8)
C(12)	938(1)	4135(3)	-2594(2)	50(1)	H(11B)	2157(11)	1400(20)	-1151(17)	57(8)
C(13)	1044(1)	1770(3)	-1990(2)	49(1)	H(11C)	2608(12)	1220(30)	-1379(17)	60(9)
C(14)	2377(1)	3610(2)	-711(2)	40(1)	H(12A)	878(11)	3500(30)	-2891(19)	65(9)
C(15)	2227(1)	3945(2)	-2919(2)	47(1)	H(12B)	690(15)	4410(30)	-2500(20)	84(12)
N(1)	1124(1)	9550(2)	1453(2)	59(1)	H(12C)	1020(17)	4610(40)	-2890(30)	115(17)

N(2)	1745(1)	7397(2)	-2954(1)	47(1)	H(13A)	940(12)	2300(30)	-1743(19)	67(10)
N(3)	2724(1)	6078(3)	-1580(2)	59(1)	H(13B)	785(13)	1550(30)	-2390(20)	82(11)
H(1A)	1109(13)	14190(30)	998(19)	66(11)	H(13C)	1078(19)	1110(50)	-1740(30)	140(20)
H(1B)	699(12)	14410(30)	430(20)	72(10)	H(14A)	2537(12)	3010(30)	-668(18)	69(10)
H(1C)	760(14)	13780(30)	1200(20)	92(13)	H(14B)	2554(15)	4040(40)	-910(20)	99(14)
H(1d)	1267(14)	9120(30)	1770(20)	85(13)	H(14C)	2406(13)	3850(30)	-240(20)	84(12)
H(1E)	1335(17)	9810(40)	1350(30)	101(17)	H(15A)	2259(11)	3220(30)	-3186(18)	71(10)
H(1F)	980(20)	10050(60)	1730(40)	180(30)	H(15B)	2174(10)	4480(30)	-3326(17)	58(9)
H(2A)	192(10)	11570(30)	-1537(16)	53(8)	H(15C)	2526(12)	4160(30)	-2565(18)	65(9)
H(2B)	-117(12)	10680(30)	-1542(17)	63(9)					

Tabelle 88. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	32(1)	29(1)	35(1)	3(1)	16(1)	3(1)	O(15)	49(1)	35(1)	36(1)	0(1)	17(1)	0(1)
K(2)	31(1)	27(1)	31(1)	0(1)	13(1)	-3(1)	C(1)	71(2)	31(1)	51(2)	-13(1)	33(2)	-10(1)
K(3)	52(1)	30(1)	42(1)	1(1)	26(1)	2(1)	C(2)	38(1)	47(2)	37(1)	2(1)	5(1)	-12(1)
Si(1)	25(1)	24(1)	35(1)	2(1)	13(1)	-1(1)	C(3)	27(1)	39(1)	42(1)	-6(1)	10(1)	3(1)
Si(2)	33(1)	24(1)	30(1)	-1(1)	11(1)	1(1)	C(4)	38(2)	48(2)	41(1)	2(1)	13(1)	-3(1)
Si(3)	32(1)	28(1)	28(1)	-4(1)	11(1)	-2(1)	C(5)	33(2)	42(2)	133(4)	28(2)	-11(2)	-4(1)
O(1)	35(1)	28(1)	36(1)	-5(1)	15(1)	-5(1)	C(6)	30(1)	38(1)	39(1)	-5(1)	10(1)	-2(1)
O(2)	27(1)	30(1)	41(1)	4(1)	10(1)	-4(1)	C(7)	50(2)	43(1)	31(1)	1(1)	9(1)	9(1)
O(3)	24(1)	30(1)	34(1)	-4(1)	8(1)	0(1)	C(8)	33(2)	42(2)	96(3)	-2(2)	-1(2)	-1(1)
O(4)	38(1)	46(1)	40(1)	-2(1)	19(1)	-7(1)	C(9)	48(2)	38(1)	35(1)	7(1)	18(1)	8(1)
O(5)	26(1)	30(1)	52(1)	11(1)	6(1)	-1(1)	C(10)	55(2)	29(1)	61(2)	-2(1)	26(1)	-8(1)
O(6)	27(1)	26(1)	34(1)	-2(1)	8(1)	0(1)	C(11)	56(2)	35(1)	63(2)	9(1)	28(2)	11(1)
O(7)	44(1)	31(1)	30(1)	1(1)	11(1)	7(1)	C(12)	39(2)	69(2)	36(1)	-1(1)	1(1)	11(1)
O(8)	33(1)	29(1)	47(1)	-4(1)	2(1)	2(1)	C(13)	54(2)	49(2)	51(2)	-10(1)	24(1)	-19(1)
O(9)	43(1)	30(1)	31(1)	3(1)	15(1)	6(1)	C(14)	32(1)	45(2)	39(1)	3(1)	0(1)	1(1)
O(10)	43(1)	27(1)	41(1)	0(1)	19(1)	-2(1)	C(15)	59(2)	45(2)	45(2)	-2(1)	26(1)	-10(1)
O(11)	42(1)	32(1)	42(1)	2(1)	21(1)	3(1)	N(1)	55(2)	59(2)	59(2)	17(1)	7(1)	3(1)
O(12)	32(1)	40(1)	28(1)	-4(1)	4(1)	3(1)	N(2)	42(1)	59(2)	40(1)	7(1)	12(1)	4(1)
O(13)	43(1)	38(1)	43(1)	-11(1)	18(1)	-10(1)	N(3)	64(2)	58(2)	57(2)	8(1)	20(1)	-10(1)
O(14)	29(1)	40(1)	29(1)	-3(1)	7(1)	1(1)							

Rb[Si(OCH₃)₅] · NH₃**Tabelle 89.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	497(1)	6353(1)	5956(1)	34(1)	H(2C)	1840(40)	3640(50)	3800(50)	99(19)
Rb(2)	4975(1)	6606(1)	8806(1)	36(1)	H(3A)	-830(30)	5640(40)	1730(30)	50(12)
Si(1)	774(1)	6200(1)	3290(1)	31(1)	H(3B)	-500(40)	5940(50)	760(50)	100(20)
Si(2)	4278(1)	3569(1)	8238(1)	31(1)	H(3C)	-240(50)	4850(70)	1280(60)	150(30)
O(1)	1726(2)	6284(2)	2986(2)	37(1)	H(4A)	-540(40)	7680(50)	3980(50)	93(19)
O(2)	940(2)	4839(2)	3812(2)	37(1)	H(4B)	-1250(30)	6740(40)	3480(40)	79(16)

O(3)	293(2)	6381(2)	1981(2)	41(1)	H(4C)	−690(30)	7490(50)	2840(40)	81(15)
O(4)	−170(1)	6105(2)	3647(2)	34(1)	H(5A)	1650(20)	8490(30)	3490(30)	48(11)
O(5)	1014(2)	7376(2)	4089(2)	36(1)	H(5B)	2230(30)	7840(40)	4510(30)	50(12)
O(6)	4780(2)	2407(2)	9010(2)	35(1)	H(5C)	1630(20)	8800(30)	4680(30)	36(9)
O(7)	3895(2)	2635(2)	7225(2)	37(1)	H(6A)	3790(30)	1620(30)	9360(30)	51(11)
O(8)	3823(2)	4815(2)	7530(2)	34(1)	H(6B)	4630(30)	890(40)	9700(40)	54(12)
O(9)	3760(2)	3824(2)	9157(2)	36(1)	H(6C)	4150(20)	920(30)	8460(30)	43(11)
O(10)	5196(2)	4207(2)	8333(2)	41(1)	H(7A)	3080(30)	2520(40)	5840(40)	65(14)
C(1)	1859(3)	5557(4)	2160(4)	50(1)	H(7B)	2840(30)	3490(40)	6540(40)	66(13)
C(2)	1710(3)	4279(5)	4240(4)	48(1)	H(7C)	2790(30)	2090(40)	6740(40)	62(14)
C(3)	−405(3)	5748(5)	1426(4)	57(1)	H(8A)	4300(30)	4560(50)	6340(40)	75(16)
C(4)	−715(3)	7064(4)	3459(4)	48(1)	H(8B)	3460(30)	5020(40)	5890(40)	55(12)
C(5)	1683(3)	8166(4)	4209(3)	38(1)	H(8C)	4190(30)	6000(50)	6540(40)	78(15)
C(6)	4315(3)	1411(4)	9141(3)	43(1)	H(9A)	2860(30)	4320(40)	9620(40)	59(13)
C(7)	3089(3)	2660(4)	6546(4)	46(1)	H(9B)	3130(30)	5370(40)	8970(30)	51(11)
C(8)	4003(3)	5092(4)	6554(3)	44(1)	H(9C)	2610(30)	4230(40)	8310(40)	59(13)
C(9)	3011(3)	4473(4)	9008(3)	43(1)	H(10A)	6120(30)	2980(40)	8350(30)	51(12)
C(10)	6001(2)	3735(4)	8698(3)	43(1)	H(10B)	6150(30)	3440(40)	9410(40)	58(12)
N(1)	2312(2)	6488(4)	6758(3)	45(1)	H(10C)	6390(30)	4420(40)	8560(30)	57(12)
N(2)	3659(2)	8354(3)	8952(3)	44(1)	H(11A)	2400(30)	6780(40)	6160(40)	61(13)
H(1A)	1620(30)	6010(40)	1460(40)	67(14)	H(11B)	2640(30)	5990(40)	7090(40)	57(15)
H(1B)	1620(30)	4870(40)	2110(30)	57(14)	H(11C)	2310(30)	7110(50)	7240(40)	85(18)
H(1C)	2500(40)	5360(50)	2360(40)	90(18)	H(12A)	3750(30)	9130(50)	8740(40)	69(15)
H(2A)	1710(40)	3840(50)	4880(50)	99(19)	H(12B)	3860(30)	8440(40)	9570(40)	56(14)
H(2B)	2090(50)	4830(70)	4460(60)	130(30)	H(12C)	3070(30)	8340(40)	8730(40)	63(14)

Tabelle 90. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	32(1)	37(1)	35(1)	0(1)	11(1)	−4(1)	O(10)	30(2)	36(1)	57(2)	4(1)	13(1)	2(1)
Rb(2)	35(1)	36(1)	37(1)	1(1)	10(1)	1(1)	C(1)	59(3)	49(3)	53(3)	−13(2)	32(2)	−12(2)
Si(1)	30(1)	36(1)	30(1)	3(1)	11(1)	−4(1)	C(2)	33(3)	49(3)	59(3)	11(2)	8(2)	7(2)
Si(2)	29(1)	35(1)	31(1)	1(1)	10(1)	3(1)	C(3)	54(3)	76(4)	37(2)	−2(2)	2(2)	−19(3)
O(1)	36(1)	41(1)	41(1)	−6(1)	20(1)	−8(1)	C(4)	37(3)	55(3)	55(3)	11(2)	18(2)	6(2)
O(2)	26(1)	42(1)	44(1)	8(1)	10(1)	0(1)	C(5)	39(3)	38(2)	37(2)	−1(2)	10(2)	−6(2)
O(3)	41(2)	47(2)	33(1)	4(1)	7(1)	−9(1)	C(6)	41(2)	42(2)	49(2)	10(2)	14(2)	1(2)
O(4)	27(1)	40(1)	37(1)	7(1)	11(1)	1(1)	C(7)	39(3)	55(3)	44(2)	−3(2)	7(2)	−1(2)
O(5)	35(2)	40(1)	37(1)	−3(1)	15(1)	−7(1)	C(8)	45(3)	51(3)	38(2)	4(2)	17(2)	6(2)
O(6)	31(1)	34(1)	41(1)	4(1)	11(1)	4(1)	C(9)	39(3)	55(3)	36(2)	5(2)	14(2)	15(2)
O(7)	32(2)	43(2)	34(1)	−1(1)	9(1)	4(1)	C(10)	27(2)	49(2)	52(2)	3(2)	12(2)	6(2)
O(8)	35(2)	38(1)	30(1)	5(1)	11(1)	4(1)	N(1)	38(2)	54(2)	41(2)	9(2)	8(2)	3(2)
O(9)	35(1)	44(2)	32(1)	6(1)	13(1)	13(1)	N(2)	40(2)	45(2)	46(2)	−1(2)	7(2)	1(2)

Cs[Si(OCH₃)₅] · NH₃**Tabelle 91.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Cs[Si(OCH₃)₅] · NH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	80(1)	1625(1)	1260(1)	34(1)	H(2C)	2250(20)	-1650(30)	3530(30)	62(10)
Cs(2)	4447(1)	1375(1)	4002(1)	36(1)	H(3A)	1110(20)	-3360(30)	710(30)	52(9)
Si(1)	744(1)	-1499(1)	1840(1)	29(1)	H(3B)	299(18)	-4020(30)	310(30)	42(8)
Si(2)	4242(1)	3776(1)	1744(1)	32(1)	H(3C)	763(19)	-4110(30)	1520(30)	52(9)
O(1)	1187(1)	-1184(2)	904(1)	34(1)	H(4A)	-1080(20)	-2030(30)	1620(30)	72(11)
O(2)	1183(1)	-2464(2)	2787(1)	36(1)	H(4B)	-1070(20)	-1360(30)	590(30)	59(9)
O(3)	209(1)	-2623(1)	1061(1)	34(1)	H(4C)	-1300(20)	-710(30)	1530(30)	75(11)
O(4)	-150(1)	-882(2)	1825(2)	39(1)	H(5A)	790(30)	750(40)	3540(30)	94(13)
O(5)	1221(1)	-298(1)	2574(1)	33(1)	H(5B)	830(30)	-590(40)	3820(40)	96(15)
O(6)	3320(1)	3710(2)	2044(2)	39(1)	H(5C)	1620(20)	80(30)	4110(30)	69(11)
O(7)	4066(1)	5083(2)	1164(2)	38(1)	H(6A)	2590(20)	4590(30)	2690(30)	65(10)
O(8)	5159(1)	3827(2)	1401(2)	38(1)	H(6B)	3460(20)	5120(30)	2860(30)	62(10)
O(9)	4735(1)	3687(2)	3045(2)	43(1)	H(6C)	3390(20)	4040(30)	3560(30)	78(12)
O(10)	3996(1)	2579(2)	1001(2)	38(1)	H(7A)	3360(20)	6180(40)	240(30)	82(13)
C(1)	1915(2)	-553(3)	1034(2)	40(1)	H(7B)	3140(30)	6070(40)	1260(40)	117(17)
C(2)	1974(2)	-2408(3)	3504(3)	51(1)	H(7C)	2860(30)	5240(40)	620(40)	102(16)
C(3)	640(2)	-3607(2)	890(3)	42(1)	H(8A)	5520(20)	2250(30)	1080(30)	70(11)
C(4)	-948(2)	-1280(3)	1369(3)	41(1)	H(8B)	6240(20)	3150(30)	1660(30)	63(10)
C(5)	1077(2)	-51(3)	3549(2)	43(1)	H(8C)	5680(20)	2490(30)	2260(30)	75(11)
C(6)	3199(2)	4426(3)	2847(3)	51(1)	H(9A)	5860(30)	4250(30)	3210(30)	79(12)
C(7)	3314(2)	5634(3)	729(3)	50(1)	H(9B)	5370(40)	4990(50)	3590(50)	130(20)
C(8)	5694(2)	2876(3)	1612(3)	53(1)	H(9C)	5700(30)	3910(50)	4210(50)	124(19)
C(9)	5448(3)	4302(4)	3586(3)	61(1)	H(10A)	3352(16)	1250(20)	340(20)	33(7)
C(10)	3303(2)	1866(2)	825(2)	37(1)	H(10B)	3253(18)	1540(30)	1520(30)	52(8)
N(1)	1437(2)	3416(2)	994(2)	43(1)	H(10C)	2820(20)	2290(30)	500(30)	49(9)
N(2)	2551(2)	1578(2)	3175(2)	43(1)	H(11A)	1270(20)	3990(30)	1190(30)	66(12)
H(1A)	2093(17)	-700(20)	430(20)	42(8)	H(11B)	2000(30)	3440(30)	1170(30)	73(11)
H(1B)	2317(18)	-800(20)	1600(20)	37(8)	H(11C)	1260(30)	3280(40)	350(40)	94(16)
H(1C)	1832(18)	330(30)	1140(20)	45(8)	H(12A)	2200(20)	1070(30)	2900(30)	59(11)
H(2A)	2260(20)	-2970(30)	3320(30)	65(11)	H(12B)	2580(20)	2140(40)	2730(30)	80(13)
H(2B)	1930(20)	-2510(30)	4230(30)	75(12)	H(12C)	2380(30)	1850(40)	3710(40)	91(14)

Tabelle 92. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Cs[Si(OCH₃)₅] · NH₃.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	37(1)	30(1)	34(1)	-2(1)	10(1)	-1(1)	O(10)	40(1)	35(1)	45(1)	-4(1)	21(1)	-5(1)
Cs(2)	37(1)	32(1)	42(1)	1(1)	17(1)	5(1)	C(1)	38(2)	51(2)	34(2)	-6(1)	15(1)	-13(1)
Si(1)	31(1)	28(1)	29(1)	-1(1)	12(1)	-3(1)	C(2)	42(2)	54(2)	51(2)	9(2)	6(2)	6(2)
Si(2)	33(1)	32(1)	34(1)	3(1)	13(1)	-4(1)	C(3)	45(2)	35(1)	48(2)	-10(1)	17(1)	-5(1)
O(1)	37(1)	38(1)	29(1)	-5(1)	13(1)	-11(1)	C(4)	32(1)	43(2)	48(2)	5(1)	12(1)	-1(1)
O(2)	38(1)	37(1)	33(1)	5(1)	10(1)	1(1)	C(5)	56(2)	43(2)	34(2)	-8(1)	18(2)	-4(1)
O(3)	35(1)	28(1)	39(1)	-3(1)	12(1)	-4(1)	C(6)	58(2)	50(2)	54(2)	-16(2)	31(2)	-13(2)

O(4)	34(1)	32(1)	53(1)	-5(1)	17(1)	-2(1)	C(7)	35(2)	50(2)	64(2)	15(2)	12(2)	5(1)
O(5)	39(1)	34(1)	28(1)	-5(1)	13(1)	-5(1)	C(8)	43(2)	53(2)	68(2)	12(2)	23(2)	8(2)
O(6)	43(1)	38(1)	44(1)	-7(1)	24(1)	-9(1)	C(9)	55(2)	73(3)	46(2)	6(2)	2(2)	-16(2)
O(7)	30(1)	37(1)	48(1)	11(1)	11(1)	1(1)	C(10)	39(2)	38(1)	36(2)	-3(1)	12(1)	-6(1)
O(8)	32(1)	39(1)	45(1)	9(1)	15(1)	2(1)	N(1)	45(2)	40(1)	47(2)	1(1)	16(1)	-1(1)
O(9)	46(1)	45(1)	35(1)	7(1)	8(1)	-10(1)	N(2)	43(1)	43(1)	42(1)	-4(1)	10(1)	-4(1)

Na[Si(OCH₂CH₃)₅] · NH₃

Tabelle 93. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Na[Si(OCH₂CH₃)₅] · NH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Na(1)	4628(1)	3967(1)	2400(1)	31(1)	H(5A)	3144(16)	8270(20)	1871(14)	26(7)
Na(2)	-98(1)	43(1)	2627(1)	34(1)	H(5B)	2300(20)	7560(30)	1874(17)	48(8)
Si(1)	4418(1)	6607(1)	2183(1)	26(1)	H(6A)	2350(20)	7140(30)	582(18)	48(9)
Si(2)	334(1)	2456(1)	1959(1)	29(1)	H(6B)	2250(20)	8490(30)	703(17)	48(8)
O(1)	4304(1)	7715(1)	2798(1)	27(1)	H(6C)	3220(20)	7900(30)	613(19)	60(10)
O(2)	5150(1)	7424(1)	1820(1)	30(1)	H(7A)	4008(19)	6180(30)	671(16)	40(8)
O(3)	3337(1)	6658(1)	1826(1)	30(1)	H(7B)	4780(20)	5380(20)	601(17)	43(8)
O(4)	4544(1)	5459(1)	1614(1)	29(1)	H(8A)	3800(20)	3900(30)	806(18)	52(9)
O(5)	4776(1)	5735(1)	2881(1)	36(1)	H(8B)	3436(19)	4570(20)	86(18)	41(8)
O(6)	922(1)	1324(1)	2388(1)	33(1)	H(8C)	3060(30)	4780(30)	870(20)	69(11)
O(7)	485(1)	3257(1)	2724(1)	35(1)	H(9A)	5450(20)	6750(30)	3600(20)	62(10)
O(8)	-293(1)	3582(1)	1566(1)	33(1)	H(9B)	5950(30)	6010(40)	3400(30)	100(16)
O(9)	1058(1)	2641(1)	1342(1)	40(1)	H(10A)	6170(20)	5380(30)	4390(20)	60(10)
O(10)	-500(1)	1538(1)	1819(1)	33(1)	H(10B)	5250(30)	5290(30)	4120(20)	73(12)
C(1)	3667(2)	7665(2)	3307(2)	34(1)	H(10C)	5670(30)	4450(50)	3880(30)	119(18)
C(2)	3904(2)	8434(3)	3943(2)	38(1)	H(11A)	1917(18)	1630(30)	3191(18)	43(8)
C(3)	5861(2)	7118(2)	1414(2)	39(1)	H(11B)	2140(20)	1890(30)	2348(17)	49(9)
C(4)	5868(3)	7840(3)	746(2)	62(1)	H(12A)	2830(20)	200(30)	2791(18)	53(9)
C(5)	2839(2)	7644(2)	1657(2)	33(1)	H(12B)	2150(20)	-70(30)	2060(20)	51(9)
C(6)	2649(2)	7804(3)	834(2)	41(1)	H(12C)	1960(20)	-290(30)	2896(19)	55(10)
C(7)	4274(2)	5479(2)	849(2)	33(1)	H(13A)	1120(20)	3100(20)	3734(17)	44(8)
C(8)	3581(2)	4613(3)	621(2)	41(1)	H(13B)	460(20)	2160(30)	3504(19)	54(9)
C(9)	5231(4)	6009(3)	3577(2)	86(2)	H(14A)	-180(20)	3140(30)	4370(20)	54(9)
C(10)	5883(3)	5222(4)	3855(3)	74(1)	H(14B)	-170(20)	4220(30)	3850(20)	66(11)
C(11)	1834(2)	1348(2)	2651(2)	40(1)	H(14C)	-750(30)	3270(30)	3580(20)	68(11)
C(12)	2229(2)	202(3)	2598(2)	44(1)	H(15A)	0(20)	3900(20)	574(17)	41(8)
C(13)	524(2)	2914(2)	3472(2)	38(1)	H(15B)	-693(19)	3010(30)	536(17)	41(8)
C(14)	-199(3)	3452(4)	3836(2)	54(1)	H(16A)	-1370(20)	4670(30)	66(19)	51(9)
C(15)	-510(2)	3695(2)	795(2)	36(1)	H(16B)	-1030(20)	5210(30)	838(19)	55(10)
C(16)	-1217(3)	4566(3)	630(2)	48(1)	H(16C)	-1830(30)	4360(30)	820(20)	68(11)
C(17)	1328(3)	1766(3)	875(2)	57(1)	H(17A)	1530(30)	1110(40)	1150(20)	76(12)
C(18)	1976(4)	2173(4)	416(3)	73(1)	H(17B)	1860(30)	1930(30)	1210(20)	67(12)
C(19)	-1424(2)	1687(2)	1613(2)	35(1)	H(18A)	2170(20)	1600(30)	120(20)	67(10)
C(20)	-1748(2)	876(3)	1020(2)	50(1)	H(18B)	2470(40)	2400(50)	780(30)	120(20)

N(1)	2990(2)	4129(3)	2443(2)	57(1)	H(18C)	1780(30)	2760(40)	180(30)	94(18)
N(2)	-1179(2)	447(3)	3509(2)	45(1)	H(19A)	-1543(16)	2410(20)	1453(14)	27(6)
H(1A)	3690(17)	6950(20)	3487(15)	32(7)	H(19B)	-1712(19)	1600(20)	2057(18)	42(8)
H(1B)	3070(20)	7900(20)	3024(17)	41(8)	H(20A)	-2390(20)	950(30)	865(19)	54(9)
H(2A)	3450(20)	8420(30)	4295(18)	48(8)	H(20B)	-1660(20)	130(30)	1193(19)	54(10)
H(2B)	4470(20)	8250(20)	4212(16)	36(7)	H(20C)	-1410(20)	980(30)	550(20)	70(11)
H(2C)	3960(20)	9190(30)	3759(19)	59(10)	H(21A)	2460(40)	3750(40)	2160(30)	119(19)
H(3A)	6397(19)	7210(20)	1724(15)	26(7)	H(21B)	2810(30)	4170(30)	2840(20)	70(15)
H(3B)	5795(19)	6350(30)	1239(17)	42(8)	H(21C)	2970(30)	4810(40)	2260(20)	79(13)
H(4A)	5920(30)	8580(40)	890(20)	72(12)	H(22A)	-930(20)	760(30)	3910(20)	60(11)
H(4B)	5310(30)	7710(30)	430(20)	68(12)	H(22B)	-1270(20)	-270(30)	3656(19)	54(10)
H(4C)	6300(30)	7620(30)	460(20)	78(12)	H(22C)	-1760(30)	720(30)	3400(20)	61(11)

Tabelle 94. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Na}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Na(1)	40(1)	19(1)	34(1)	3(1)	6(1)	4(1)	C(5)	34(1)	28(1)	37(2)	0(1)	2(1)	2(1)
Na(2)	39(1)	22(1)	41(1)	1(1)	5(1)	-2(1)	C(6)	45(2)	37(2)	41(2)	6(1)	-1(1)	5(1)
Si(1)	34(1)	17(1)	26(1)	-1(1)	1(1)	0(1)	C(7)	44(2)	24(1)	29(1)	-1(1)	2(1)	3(1)
Si(2)	33(1)	19(1)	35(1)	1(1)	5(1)	1(1)	C(8)	49(2)	39(2)	34(2)	-8(1)	-3(2)	-3(1)
O(1)	32(1)	21(1)	28(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)	C(9)	148(5)	38(2)	56(2)	-9(2)	-55(3)	30(2)
O(2)	34(1)	23(1)	34(1)	-5(1)	10(1)	0(1)	C(10)	87(3)	46(2)	79(3)	-5(2)	-36(3)	13(2)
O(3)	36(1)	21(1)	31(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)	C(11)	32(1)	29(2)	58(2)	2(1)	1(1)	1(1)
O(4)	41(1)	19(1)	27(1)	0(1)	1(1)	2(1)	C(12)	39(2)	34(2)	59(2)	5(2)	4(2)	10(1)
O(5)	58(1)	22(1)	26(1)	-2(1)	-4(1)	5(1)	C(13)	47(2)	26(1)	38(2)	0(1)	-3(1)	0(1)
O(6)	29(1)	23(1)	46(1)	3(1)	2(1)	-1(1)	C(14)	52(2)	61(2)	49(2)	6(2)	12(2)	2(2)
O(7)	48(1)	22(1)	35(1)	4(1)	1(1)	2(1)	C(15)	48(2)	28(1)	32(2)	2(1)	3(1)	0(1)
O(8)	43(1)	23(1)	31(1)	2(1)	2(1)	3(1)	C(16)	65(2)	40(2)	37(2)	5(2)	-7(2)	10(2)
O(9)	45(1)	27(1)	52(1)	4(1)	18(1)	5(1)	C(17)	70(2)	44(2)	62(2)	4(2)	28(2)	12(2)
O(10)	31(1)	24(1)	43(1)	1(1)	1(1)	1(1)	C(18)	93(3)	63(3)	71(3)	-15(2)	46(3)	-10(3)
C(1)	46(2)	26(2)	32(2)	0(1)	10(1)	-6(1)	C(19)	35(1)	30(2)	41(2)	4(1)	3(1)	4(1)
C(2)	44(2)	38(2)	32(2)	-6(1)	7(1)	0(1)	C(20)	38(2)	49(2)	60(2)	-9(2)	-8(2)	1(2)
C(3)	32(2)	32(2)	54(2)	-14(1)	12(1)	-2(1)	N(1)	46(2)	45(2)	82(3)	24(2)	11(2)	5(1)
C(4)	75(3)	55(2)	62(2)	-9(2)	41(2)	-11(2)	N(2)	47(2)	42(2)	46(2)	0(1)	7(1)	2(1)

Cs[Si(OCH₂CH₃)₅]

Tabelle 95. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	531(1)	9200(1)	585(1)	30(1)	H(4B)	2560(13)	4670(30)	1772(11)	43(8)
Cs(2)	-1937(1)	12041(1)	1894(1)	30(1)	H(4C)	2315(13)	3190(40)	1915(12)	56(9)
Si(1)	1601(1)	7586(1)	1599(1)	26(1)	H(5A)	723(12)	6130(30)	1989(11)	44(8)
Si(2)	-722(1)	10997(1)	971(1)	26(1)	H(5B)	775(16)	5170(40)	1496(13)	76(11)
O(1)	1528(1)	9083(2)	1202(1)	30(1)	H(6A)	-138(14)	5830(30)	1672(12)	53(9)

O(2)	1696(1)	6194(2)	2029(1)	31(1)	H(6B)	31(13)	6430(30)	1135(13)	54(9)
O(3)	995(1)	7142(2)	1407(1)	30(1)	H(6C)	19(15)	7380(40)	1614(13)	70(11)
O(4)	2113(1)	6964(2)	1260(1)	29(1)	H(7A)	2489(15)	7150(30)	626(12)	53(9)
O(5)	1698(1)	8615(2)	2120(1)	34(1)	H(7B)	1900(12)	7610(30)	572(10)	36(7)
O(6)	-1156(1)	10217(2)	1404(1)	29(1)	H(8A)	2020(12)	5400(30)	171(12)	46(8)
O(7)	-290(1)	11693(2)	511(1)	30(1)	H(8B)	2218(13)	4720(30)	693(11)	45(8)
O(8)	-197(1)	10769(2)	1357(1)	32(1)	H(8C)	1634(15)	5280(40)	616(12)	57(10)
O(9)	-860(1)	9810(2)	507(1)	30(1)	H(9A)	1663(18)	10630(50)	2329(15)	91(13)
O(10)	-1083(1)	12469(2)	1033(1)	30(1)	H(9B)	1270(16)	10240(40)	1889(15)	81(12)
C(1)	1944(1)	10054(3)	1163(1)	34(1)	H(10A)	760(30)	8910(70)	2480(20)	150(30)
C(2)	1743(2)	11479(3)	988(1)	43(1)	H(10B)	1130(20)	9450(60)	2910(20)	140(20)
C(3)	1749(1)	4769(3)	1878(1)	33(1)	H(10C)	819(14)	10530(40)	2654(11)	50(8)
C(4)	2297(1)	4213(3)	1975(1)	40(1)	H(11A)	-826(11)	8940(30)	1908(10)	31(7)
C(5)	661(1)	6115(3)	1626(1)	39(1)	H(11B)	-880(11)	8280(30)	1362(10)	32(7)
C(6)	104(1)	6462(4)	1500(1)	43(1)	H(12A)	-1828(13)	8110(30)	1473(12)	48(8)
C(7)	2138(1)	6919(3)	725(1)	36(1)	H(12B)	-1760(13)	8700(30)	2031(12)	52(9)
C(8)	1998(2)	5477(3)	528(1)	48(1)	H(12C)	-1537(14)	7230(40)	1895(12)	58(9)
C(9)	1416(1)	9881(3)	2224(1)	45(1)	H(13A)	-100(13)	13500(30)	822(11)	50(8)
C(10)	1005(2)	9656(5)	2602(2)	69(1)	H(13B)	351(13)	12390(30)	884(11)	42(8)
C(11)	-1061(1)	8860(3)	1610(1)	35(1)	H(14A)	489(13)	12570(30)	-63(11)	44(8)
C(12)	-1575(1)	8194(3)	1765(1)	45(1)	H(14B)	571(15)	13900(40)	251(13)	62(10)
C(13)	77(1)	12751(3)	632(1)	38(1)	H(14C)	50(14)	13720(30)	-82(12)	57(10)
C(14)	314(1)	13309(3)	146(1)	45(1)	H(15A)	-44(11)	10260(30)	2061(9)	32(7)
C(15)	-180(1)	11054(3)	1886(1)	38(1)	H(15B)	-538(14)	11250(30)	2010(10)	44(8)
C(16)	153(1)	12334(3)	1992(1)	43(1)	H(16A)	8(13)	13150(40)	1832(12)	55(9)
C(17)	-1334(1)	9035(3)	446(1)	35(1)	H(16B)	195(11)	12490(30)	2359(11)	37(7)
C(18)	-1795(1)	9965(4)	329(1)	47(1)	H(16C)	513(13)	12200(30)	1869(10)	39(8)
C(19)	-1185(1)	13487(3)	650(1)	41(1)	H(17A)	-1270(10)	8380(30)	145(9)	27(6)
C(20)	-1359(2)	14840(3)	875(1)	50(1)	H(17B)	-1409(11)	8480(30)	749(10)	38(7)
H(1A)	2120(11)	10160(30)	1500(10)	32(7)	H(18A)	-1835(12)	10590(30)	592(11)	38(8)
H(1B)	2199(13)	9710(30)	903(11)	43(8)	H(18B)	-1732(14)	10500(40)	30(13)	58(10)
H(2A)	1597(14)	11370(30)	645(12)	56(9)	H(18C)	-2105(19)	9340(50)	262(15)	91(13)
H(2B)	1489(13)	11860(30)	1231(12)	49(9)	H(19A)	-1498(13)	13150(30)	410(11)	46(8)
H(2C)	2036(16)	12100(40)	938(13)	73(11)	H(19B)	-910(15)	13610(40)	453(12)	54(9)
H(3A)	1491(11)	4190(30)	2075(9)	31(7)	H(20A)	-1135(15)	15140(40)	1113(13)	63(11)
H(3B)	1659(11)	4650(30)	1504(10)	37(7)	H(20B)	-1460(14)	15530(40)	618(12)	58(9)
H(4A)	2411(12)	4420(30)	2332(11)	40(7)	H(20C)	-1687(17)	14740(40)	1049(13)	65(11)

Tabelle 96. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	29(1)	35(1)	27(1)	4(1)	2(1)	6(1)	C(4)	40(2)	36(2)	43(2)	3(1)	4(1)	7(1)
Cs(2)	28(1)	36(1)	25(1)	-3(1)	1(1)	3(1)	C(5)	32(2)	41(2)	43(2)	11(1)	3(1)	-4(1)
Si(1)	25(1)	26(1)	26(1)	0(1)	0(1)	2(1)	C(6)	30(2)	46(2)	52(2)	12(1)	5(1)	-3(1)
Si(2)	27(1)	26(1)	25(1)	1(1)	3(1)	3(1)	C(7)	42(2)	37(1)	29(1)	2(1)	7(1)	2(1)
O(1)	29(1)	26(1)	34(1)	3(1)	0(1)	-1(1)	C(8)	70(2)	43(2)	30(1)	-4(1)	2(1)	-4(2)
O(2)	36(1)	28(1)	28(1)	0(1)	-1(1)	5(1)	C(9)	52(2)	35(2)	48(2)	-11(1)	11(1)	4(1)

O(3)	26(1)	33(1)	33(1)	9(1)	0(1)	-2(1)	C(10)	64(3)	76(3)	68(2)	23(2)	26(2)	39(2)
O(4)	28(1)	29(1)	29(1)	-1(1)	1(1)	3(1)	C(11)	43(2)	29(1)	33(1)	5(1)	2(1)	3(1)
O(5)	43(1)	29(1)	30(1)	-4(1)	0(1)	5(1)	C(12)	56(2)	36(2)	44(2)	6(1)	14(1)	-7(1)
O(6)	32(1)	26(1)	29(1)	5(1)	6(1)	3(1)	C(13)	36(2)	35(2)	44(1)	-2(1)	7(1)	-6(1)
O(7)	30(1)	29(1)	30(1)	2(1)	5(1)	-2(1)	C(14)	45(2)	34(2)	57(2)	5(1)	17(2)	-5(1)
O(8)	31(1)	36(1)	28(1)	0(1)	-1(1)	3(1)	C(15)	43(2)	41(2)	29(1)	1(1)	-5(1)	2(1)
O(9)	28(1)	32(1)	30(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)	C(16)	47(2)	42(2)	40(2)	-4(1)	-5(1)	-1(1)
O(10)	35(1)	27(1)	30(1)	4(1)	6(1)	6(1)	C(17)	35(2)	37(1)	32(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
C(1)	34(2)	29(1)	38(1)	0(1)	3(1)	-3(1)	C(18)	36(2)	60(2)	45(2)	-12(2)	-1(1)	4(2)
C(2)	58(2)	29(1)	40(2)	4(1)	-1(1)	-7(2)	C(19)	47(2)	35(1)	41(1)	10(1)	7(1)	11(1)
C(3)	37(2)	29(1)	32(1)	3(1)	0(1)	3(1)	C(20)	68(3)	32(2)	50(2)	1(1)	-3(2)	11(2)

$\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot 2\text{NH}_3$

Tabelle 97. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	545(1)	679(1)	852(1)	45(1)	H(4D)	3005	3739	1009	119
K(2)	4487(1)	4284(1)	649(1)	50(1)	H(4E)	3393	2847	1309	119
Si(1)	-348(1)	-1375(1)	1246(1)	39(1)	H(5A)	1552	-1851	3087	79
Si(2)	5378(1)	6297(1)	1424(1)	44(1)	H(5B)	1291	-2527	2344	79
O(1)	-552(3)	-844(3)	2092(2)	45(1)	H(6A)	1725	-1327	1535	127
O(2)	451(2)	-1275(3)	1599(2)	43(1)	H(6B)	2285	-1825	2152	127
O(3)	-824(3)	-2373(3)	1349(2)	45(1)	H(6C)	2025	-723	2302	127
O(4)	-676(2)	-406(3)	673(2)	41(1)	H(7A)	-862	-3702	849	70
O(5)	-99(2)	-1826(3)	377(2)	38(1)	H(7B)	-1057	-2799	255	70
O(6)	5597(3)	5709(3)	2318(2)	49(1)	H(8A)	-2077	-2643	686	104
O(7)	5836(3)	7290(3)	1734(2)	49(1)	H(8B)	-1986	-3763	391	104
O(8)	5706(3)	5378(3)	929(2)	46(1)	H(9A)	-1727	-4294	1634	173
O(9)	4578(3)	6202(4)	1507(2)	50(1)	H(9B)	-2419	-3732	1526	173
O(10)	5133(3)	6807(3)	488(2)	52(2)	H(9C)	-1777	-3173	1946	173
C(1)	-1031(4)	-1138(5)	2546(3)	48(2)	H(10A)	-965	795	1206	60
C(2)	-1162(4)	-281(5)	3095(3)	52(2)	H(10B)	-1477	-115	1141	60
C(3)	-1670(5)	-583(6)	3608(3)	74(3)	H(11A)	-1767	168	-194	66
C(4)	748(4)	-1238(5)	2401(2)	49(2)	H(11B)	-1217	1017	-176	66
C(5)	1382(5)	-1830(7)	2523(3)	66(2)	H(12A)	-2333	1188	617	103
C(6)	1900(5)	-1387(8)	2090(4)	85(3)	H(12B)	-2264	1748	-183	103
C(7)	-1106(5)	-3063(6)	777(3)	59(2)	H(12C)	-1792	2043	600	103
C(8)	-1826(6)	-3271(8)	802(5)	87(3)	H(13A)	202	-3162	776	53
C(9)	-1946(7)	-3647(9)	1534(5)	116(5)	H(13B)	782	-2438	601	53
C(10)	-1168(4)	255(5)	860(3)	50(2)	H(14A)	-147	-3333	-599	67
C(11)	-1533(4)	705(5)	128(3)	55(2)	H(14B)	447	-2633	-763	67
C(12)	-2024(5)	1491(6)	307(3)	68(3)	H(15A)	1200	-3850	-220	93
C(13)	330(4)	-2659(5)	407(3)	44(2)	H(15B)	704	-4331	-917	93

C(14)	309(5)	-3136(5)	-400(3)	56(2)	H(15C)	612	-4546	-32	93
C(15)	745(5)	-4046(5)	-392(3)	62(3)	H(16A)	5818	6714	3151	74
C(16)	6003(5)	6080(6)	2981(3)	61(2)	H(16B)	6443	6226	2846	74
C(17A)	6070(20)	5290(20)	3673(15)	118(18)	H(17A)	5695	5379	3971	142
C(17B)	6153(16)	5180(30)	3526(16)	112(15)	H(17B)	6042	4604	3457	142
C(18A)	6678(11)	5421(18)	4190(8)	95(9)	H(17C)	6249	5492	4049	134
C(18B)	6523(10)	4516(11)	3554(7)	51(5)	H(17D)	5724	4851	3513	134
C(19)	6195(5)	7956(6)	1286(3)	65(3)	H(18A)	6968	4854	4130	142
C(20)	6714(6)	8516(7)	1811(5)	84(3)	H(18B)	6593	5453	4731	142
C(21)	7099(6)	9191(8)	1352(6)	113(4)	H(18C)	6888	6044	4059	142
C(22)	6214(4)	4728(5)	1235(3)	53(2)	H(18D)	6446	4139	3065	76
C(23)	6573(5)	4355(6)	588(3)	71(3)	H(18E)	6461	4074	3989	76
C(24)	7114(6)	3650(9)	855(4)	99(4)	H(18F)	6971	4777	3633	76
C(25)	4286(5)	6063(6)	2201(3)	65(3)	H(19A)	5889	8438	993	78
C(26)	3641(6)	6589(8)	2150(5)	88(3)	H(19B)	6401	7560	904	78
C(27)	3229(8)	6185(11)	1581(6)	136(6)	H(20A)	7014	8032	2113	101
C(28)	4705(4)	7635(5)	378(3)	52(2)	H(20B)	6506	8922	2185	101
C(29)	4745(5)	8141(6)	-396(3)	70(3)	H(21A)	7301	8791	978	169
C(30)	4291(5)	9028(5)	-551(3)	67(3)	H(21B)	7441	9533	1708	169
N(1)	100(3)	1308(4)	2251(2)	55(2)	H(21C)	6805	9689	1071	169
N(2)	1815(5)	1580(6)	1357(4)	93(3)	H(22A)	6031	4152	1491	63
N(3)	4960(3)	3579(4)	2180(2)	57(2)	H(22B)	6524	5085	1632	63
N(4)	3304(4)	3278(5)	901(3)	79(2)	H(23A)	6255	4018	189	85
H(1A)	-879	-1738	2856	57	H(23B)	6753	4938	338	85
H(1B)	-1440	-1314	2201	57	H(24A)	7409	3953	1286	149
H(1C)	-245	1732	2134	82	H(24B)	7357	3506	423	149
H(1D)	430	1630	2559	82	H(24C)	6933	3027	1033	149
H(1E)	-26	764	2508	82	H(25A)	4586	6323	2655	78
H(2A)	-749	-97	3429	62	H(25B)	4222	5338	2285	78
H(2B)	-1320	314	2782	62	H(26A)	3467	6523	2649	106
H(2C)	1972	1846	939	139	H(26B)	3697	7310	2045	106
H(2D)	2097	1104	1582	139	H(27A)	3444	6118	1116	204
H(2E)	1774	2072	1710	139	H(27B)	2843	6616	1462	204
H(3A)	-2087	-728	3279	111	H(27C)	3095	5523	1743	204
H(3B)	-1731	-34	3965	111	H(28A)	4821	8122	807	62
H(3C)	-1519	-1182	3908	111	H(28B)	4250	7408	391	62
H(3D)	4622	3315	2397	86	H(29A)	5200	8368	-404	84
H(3E)	5139	4098	2479	86	H(29B)	4637	7646	-820	84
H(3F)	5269	3100	2155	86	H(30A)	3839	8810	-545	101
H(4A)	443	-1517	2734	59	H(30B)	4332	9315	-1062	101
H(4B)	839	-532	2556	59	H(30C)	4408	9536	-146	101
H(4C)	3140	2931	465	119					

Tabelle 98. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5] \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	48(1)	47(1)	41(1)	2(1)	5(1)	-3(1)	C(12)	65(8)	71(6)	65(3)	-8(3)	-9(3)	24(5)
K(2)	54(1)	54(1)	44(1)	-1(1)	15(1)	0(1)	C(13)	43(6)	42(4)	46(2)	2(2)	2(3)	1(4)
Si(1)	42(1)	36(1)	40(1)	1(1)	8(1)	2(1)	C(14)	77(7)	47(4)	45(2)	-2(2)	12(3)	18(4)
Si(2)	54(2)	39(1)	40(1)	0(1)	13(1)	5(1)	C(15)	86(8)	49(4)	54(3)	3(2)	20(4)	23(4)
O(1)	42(4)	48(3)	45(2)	-3(2)	11(2)	-6(2)	C(16)	64(8)	63(5)	55(3)	8(3)	-1(3)	-11(5)
O(2)	40(4)	49(3)	40(2)	-1(2)	3(2)	0(3)	C(17A)	250(50)	63(15)	45(9)	6(10)	23(17)	0(20)
O(3)	51(4)	34(2)	49(2)	5(2)	9(2)	-6(2)	C(17B)	24(15)	210(40)	89(15)	114(19)	-44(11)	-32(19)
O(4)	39(4)	35(2)	48(2)	-2(2)	6(2)	4(2)	C(18A)	45(17)	160(20)	70(9)	31(10)	-28(8)	-55(15)
O(5)	39(4)	36(2)	39(2)	1(1)	5(2)	5(2)	C(18B)	42(12)	59(10)	44(6)	-7(5)	-17(6)	8(9)
O(6)	63(4)	43(3)	41(2)	-1(2)	8(2)	3(3)	C(19)	79(9)	57(5)	60(3)	13(3)	11(4)	-20(5)
O(7)	62(4)	42(3)	44(2)	4(2)	14(2)	-7(3)	C(20)	75(10)	66(6)	115(5)	28(5)	24(5)	-10(6)
O(8)	46(4)	50(3)	43(2)	1(2)	10(2)	10(3)	C(21)	59(11)	94(8)	177(8)	75(7)	-10(7)	-13(7)
O(9)	36(4)	55(3)	62(2)	7(2)	18(2)	11(3)	C(22)	61(7)	46(4)	52(3)	3(3)	12(3)	11(4)
O(10)	62(5)	53(3)	40(2)	3(2)	12(2)	15(3)	C(23)	76(8)	70(5)	66(3)	-3(3)	12(4)	33(6)
C(1)	53(6)	49(4)	43(2)	-2(2)	16(3)	-3(4)	C(24)	99(11)	122(8)	75(4)	-7(5)	6(5)	69(8)
C(2)	49(6)	59(4)	49(3)	-3(3)	15(3)	-4(4)	C(25)	77(8)	61(5)	63(3)	7(3)	31(4)	12(5)
C(3)	81(8)	89(6)	58(3)	-10(3)	31(4)	0(6)	C(26)	62(10)	104(8)	102(5)	-3(5)	23(5)	9(7)
C(4)	49(6)	57(4)	38(2)	-3(2)	-6(3)	6(4)	C(27)	144(18)	147(12)	126(7)	-35(8)	52(9)	-3(11)
C(5)	55(7)	87(6)	52(3)	8(3)	-5(3)	7(5)	C(28)	65(7)	47(4)	44(2)	2(2)	10(3)	17(4)
C(6)	61(9)	120(8)	73(4)	8(4)	7(4)	11(7)	C(29)	105(10)	58(5)	52(3)	8(3)	24(4)	24(5)
C(7)	55(7)	56(5)	62(3)	-7(3)	2(3)	-13(5)	C(30)	94(9)	58(5)	50(3)	7(3)	12(3)	21(5)
C(8)	60(10)	103(8)	97(5)	-22(5)	9(5)	-20(7)	N(1)	71(6)	48(3)	45(2)	-6(2)	6(2)	-7(4)
C(9)	106(14)	119(9)	122(7)	-26(6)	18(7)	-52(9)	N(2)	62(9)	90(6)	121(5)	-1(4)	-6(4)	-10(5)
C(10)	56(7)	45(4)	50(3)	2(2)	16(3)	8(4)	N(3)	76(6)	45(3)	52(2)	1(2)	10(3)	-10(4)
C(11)	55(7)	53(4)	58(3)	-4(3)	5(3)	14(4)	N(4)	64(8)	76(5)	101(4)	21(3)	20(4)	5(5)

[(K@18-Krone-6)K][Si(OCH₃)₅]₂ · NH₃**Tabelle 99.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{K@18-Krone-6})\text{K}][\text{Si}(\text{OCH}_3)_5]_2 \cdot \text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	1993(1)	467(1)	3363(1)	24(1)	H(3A)	1136(12)	570(60)	2420(20)	33(13)
K(2)	409(1)	-856(1)	4698(1)	28(1)	H(3B)	1141(12)	820(60)	1860(20)	29(12)
Si(1)	1262(1)	-757(2)	3998(1)	25(1)	H(4A)	1136(11)	3210(50)	2270(16)	16(10)
Si(2)	-632(1)	-1093(2)	4110(1)	22(1)	H(4B)	1533(12)	3100(60)	2062(19)	30(12)
O(1)	2188(1)	-2053(4)	2705(1)	26(1)	H(5A)	1851(12)	4900(50)	2771(18)	21(11)
O(2)	1651(1)	219(3)	2229(1)	25(1)	H(5B)	1431(12)	5200(60)	2862(18)	22(11)
O(3)	1554(1)	2963(4)	2821(1)	28(1)	H(6A)	1819(11)	5820(70)	3631(19)	31(12)
O(4)	2151(1)	3913(4)	3646(1)	30(1)	H(6B)	1618(12)	4290(60)	3725(19)	32(12)
O(5)	2662(1)	1566(4)	4135(1)	31(1)	H(7A)	2146(13)	3270(60)	4380(20)	34(13)
O(6)	2788(1)	-1063(4)	3504(1)	26(1)	H(7B)	2293(12)	5050(60)	4359(19)	32(13)
O(7)	1732(1)	-1572(4)	4085(1)	26(1)	H(8A)	2856(11)	3700(60)	4035(19)	29(12)

O(8)	795(1)	80(4)	3894(1)	29(1)	H(8B)	2800(11)	3340(50)	4680(20)	24(11)
O(9)	1470(1)	1017(4)	4183(1)	31(1)	H(9A)	3180(11)	1350(50)	3952(17)	16(10)
O(10)	1230(1)	-1387(4)	3360(1)	33(1)	H(9B)	3175(11)	890(60)	4522(19)	24(11)
O(11)	1103(1)	-1894(4)	4462(1)	29(1)	H(10A)	3236(12)	-1350(50)	4103(17)	22(11)
O(12)	-278(1)	428(4)	4236(1)	26(1)	H(10B)	2825(12)	-1300(60)	4280(20)	34(13)
O(13)	-989(1)	-2540(4)	4014(1)	29(1)	H(11A)	2536(11)	-3060(50)	3574(17)	15(10)
O(14)	-565(1)	-1356(4)	3474(1)	31(1)	H(11B)	2948(12)	-3240(60)	3428(18)	25(12)
O(15)	-942(1)	227(4)	4303(1)	28(1)	H(12A)	2747(12)	-2270(60)	2568(19)	30(12)
O(16)	-347(1)	-2066(4)	4607(1)	33(1)	H(12B)	2528(10)	-3950(60)	2685(16)	17(10)
C(1)	2004(1)	-2161(6)	2166(2)	26(1)	H(13A)	2139(13)	-410(70)	4560(20)	40(14)
C(2)	1610(1)	-1442(6)	2126(2)	27(1)	H(13B)	1854(12)	-1220(60)	4870(20)	33(12)
C(3)	1291(1)	1008(6)	2196(2)	30(1)	H(13C)	2159(15)	-2220(70)	4620(20)	51(16)
C(4)	1361(1)	2742(6)	2291(2)	31(1)	H(14A)	537(14)	800(70)	3160(20)	48(15)
C(5)	1645(1)	4581(6)	2944(2)	31(1)	H(14C)	500(16)	2020(80)	3630(20)	65(18)
C(6)	1789(1)	4727(6)	3526(2)	33(1)	H(15A)	1505(14)	2810(70)	4680(20)	44(15)
C(7)	2295(1)	3901(6)	4199(2)	33(1)	H(15B)	1123(13)	1760(60)	4720(20)	35(13)
C(8)	2690(1)	3198(6)	4287(2)	31(1)	H(15B)	939(12)	1710(50)	3398(18)	27(11)
C(9)	3030(1)	834(6)	4174(2)	31(1)	H(15C)	1147(16)	2780(80)	4220(30)	57(18)
C(10)	2977(1)	-896(6)	4042(2)	30(1)	H(16A)	670(18)	-1700(80)	3190(30)	70(20)
C(11)	2715(1)	-2684(5)	3366(2)	28(1)	H(16B)	881(17)	-1910(80)	2680(30)	80(20)
C(12)	2556(1)	-2798(6)	2789(2)	27(1)	H(16C)	960(20)	-3530(120)	3260(40)	130(30)
C(13)	1987(1)	-1325(7)	4561(2)	31(1)	H(17A)	1047(16)	-4060(80)	4530(20)	56(17)
C(14)	699(1)	1250(7)	3497(2)	38(1)	H(17B)	1195(18)	-3520(90)	5030(30)	80(20)
C(15)	1297(2)	2205(7)	4465(2)	37(1)	H(17C)	1492(16)	-3570(70)	4620(20)	53(16)
C(16)	898(1)	-2183(8)	3090(2)	44(1)	H(18A)	-121(12)	2430(60)	3957(18)	25(12)
C(17)	1238(2)	-3414(6)	4640(2)	34(1)	H(18B)	-559(14)	1990(60)	3680(20)	43(14)
C(18)	-348(1)	1951(7)	4008(2)	35(1)	H(18C)	-452(16)	2640(80)	4230(30)	58(18)
C(19)	-948(1)	-3983(7)	3755(3)	40(1)	H(19A)	-1091(16)	-4720(80)	3860(20)	56(18)
C(20)	-265(1)	-812(8)	3211(2)	40(1)	H(19B)	-655(13)	-4290(60)	3869(19)	34(12)
C(21)	-1345(1)	113(7)	4274(2)	30(1)	H(19C)	-1030(20)	-3830(100)	3370(40)	100(30)
C(22)	-438(2)	-3430(7)	4887(3)	37(1)	H(20A)	-210(14)	-1520(70)	2910(20)	50(15)
N(1)	260(1)	-3895(7)	3970(3)	80(2)	H(20B)	-358(17)	120(90)	3010(30)	70(20)
H(1A)	1983(10)	-3190(60)	2072(17)	15(10)	H(20C)	-47(12)	-500(50)	3442(18)	20(11)
H(1B)	2164(13)	-1630(60)	1970(20)	32(13)	H(21A)	-1483(13)	220(60)	3920(20)	34(13)
H(1C)	2	-4071	3888	120	H(21B)	-1426(11)	810(60)	4510(20)	29(12)
H(1D)	374	-4753	4146	120	H(21C)	-1437(13)	-910(70)	4380(20)	46(15)
H(1E)	359	-3739	3666	120	H(22A)	-714(14)	-3660(60)	4860(20)	37(13)
H(2A)	1463(11)	-1640(50)	1766(19)	21(11)	H(22B)	-353(17)	-3280(80)	5220(30)	60(20)
H(2B)	1493(11)	-1880(50)	2397(19)	21(11)	H(22C)	-332(17)	-4150(90)	4720(30)	70(20)

Tabelle 100. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{K@18-Krone-6K})][\text{Si}(\text{OCH}_3)_5]_2 \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	26(1)	24(1)	24(1)	2(1)	5(1)	1(1)	C(3)	25(2)	36(3)	28(3)	-3(2)	-1(2)	-1(2)
K(2)	21(1)	37(1)	25(1)	1(1)	4(1)	1(1)	C(4)	29(2)	29(3)	35(3)	4(2)	4(2)	7(2)
Si(1)	26(1)	26(1)	24(1)	2(1)	9(1)	2(1)	C(5)	29(2)	18(2)	46(3)	2(2)	6(2)	7(2)

Si(2)	20(1)	23(1)	23(1)	0(1)	1(1)	1(1)	C(6)	33(2)	23(3)	46(3)	-7(2)	14(2)	1(2)
O(1)	27(1)	27(2)	23(2)	-3(1)	2(1)	2(1)	C(7)	46(3)	26(3)	28(3)	-6(2)	13(2)	-6(2)
O(2)	23(1)	22(2)	30(2)	0(1)	-1(1)	-1(1)	C(8)	39(2)	26(3)	28(3)	-7(2)	4(2)	-5(2)
O(3)	33(2)	20(2)	29(2)	1(1)	2(1)	2(1)	C(9)	26(2)	36(3)	28(3)	-1(2)	-4(2)	2(2)
O(4)	32(1)	27(2)	32(2)	-6(2)	7(1)	1(1)	C(10)	29(2)	32(3)	27(3)	4(2)	-1(2)	2(2)
O(5)	28(1)	26(2)	36(2)	-7(2)	3(1)	-2(1)	C(11)	26(2)	19(2)	38(3)	0(2)	2(2)	2(2)
O(6)	27(1)	22(2)	27(2)	-2(1)	-2(1)	2(1)	C(12)	27(2)	19(3)	35(3)	-5(2)	4(2)	4(2)
O(7)	31(1)	25(2)	24(2)	1(1)	8(1)	1(1)	C(13)	28(2)	32(3)	31(3)	0(2)	5(2)	4(2)
O(8)	28(1)	30(2)	29(2)	8(1)	9(1)	2(1)	C(14)	30(2)	42(3)	42(3)	14(3)	9(2)	6(2)
O(9)	30(1)	23(2)	41(2)	0(2)	10(1)	4(1)	C(15)	37(3)	27(3)	46(3)	-2(3)	6(3)	3(2)
O(10)	29(1)	42(2)	27(2)	0(2)	8(1)	0(1)	C(16)	34(3)	55(4)	44(4)	-3(3)	10(2)	-4(2)
O(11)	32(2)	24(2)	32(2)	4(2)	12(1)	8(1)	C(17)	34(3)	25(3)	43(3)	8(2)	9(2)	2(2)
O(12)	24(1)	27(2)	25(2)	4(2)	-2(1)	0(1)	C(18)	32(2)	33(3)	38(3)	7(3)	-1(2)	-5(2)
O(13)	28(1)	25(2)	33(2)	-3(2)	1(1)	0(1)	C(19)	39(3)	27(3)	52(4)	-4(3)	4(2)	1(2)
O(14)	29(1)	35(2)	29(2)	-4(2)	4(1)	-3(1)	C(20)	36(2)	55(4)	29(3)	1(3)	7(2)	-3(3)
O(15)	23(1)	25(2)	35(2)	-5(2)	6(1)	-1(1)	C(21)	24(2)	33(3)	33(3)	-5(2)	7(2)	6(2)
O(16)	30(2)	28(2)	37(2)	10(2)	-5(1)	-4(1)	C(22)	41(3)	33(3)	35(3)	8(3)	0(2)	-1(2)
C(1)	36(2)	21(3)	23(3)	-6(2)	6(2)	-4(2)	N(1)	58(3)	64(4)	120(6)	22(4)	22(3)	6(3)
C(2)	30(2)	29(3)	19(2)	2(2)	0(2)	-7(2)							

[(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH₃)₅]₂ · NH₃

Tabelle 101. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH₃)₅]₂ · NH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	2007(1)	4576(1)	3386(1)	23(1)	H(3A)	2538(12)	9020(50)	2662(17)	23(11)
Rb(2)	416(1)	5960(1)	4715(1)	30(1)	H(3B)	2729(13)	7300(50)	2567(18)	26(11)
Si(1)	1279(1)	5862(1)	4020(1)	25(1)	H(4A)	2551(13)	8240(60)	3584(19)	33(12)
Si(2)	-642(1)	6142(1)	4074(1)	24(1)	H(4C)	2944(15)	8410(60)	3420(20)	41(14)
O(1)	1661(1)	4777(3)	2224(1)	26(1)	H(5A)	2823(13)	6360(50)	4235(19)	28(12)
O(2)	2194(1)	7084(3)	2696(1)	26(1)	H(5B)	3228(16)	6390(60)	4100(20)	44(14)
O(3)	2801(1)	6068(3)	3492(1)	27(1)	H(6A)	3181(13)	3630(60)	3956(19)	27(12)
O(4)	2683(1)	3445(3)	4136(1)	32(1)	H(6B)	3169(15)	4130(60)	4510(20)	41(14)
O(5)	2174(1)	1061(3)	3644(1)	30(1)	H(7A)	2824(14)	1680(60)	4640(20)	37(13)
O(6)	1569(1)	2026(3)	2824(1)	30(1)	H(7B)	2870(15)	1300(60)	4050(20)	45(15)
O(7)	1250(1)	6509(4)	3388(1)	34(1)	H(8A)	2170(12)	1680(50)	4367(18)	20(11)
O(8)	1741(1)	6678(3)	4122(1)	26(1)	H(8B)	2322(13)	-20(60)	4330(20)	36(13)
O(9)	1483(1)	4076(3)	4201(1)	30(1)	H(9A)	1844(12)	-810(60)	3645(18)	26(12)
O(10)	1125(1)	6988(3)	4479(1)	31(1)	H(9B)	1671(14)	840(60)	3760(20)	35(13)
O(11)	819(1)	5041(4)	3899(1)	33(1)	H(10A)	1843(12)	90(50)	2751(18)	19(11)
O(12)	-582(1)	6439(4)	3446(1)	35(1)	H(10B)	1455(14)	-210(60)	2844(19)	31(12)
O(13)	-287(1)	4646(3)	4194(1)	28(1)	H(11A)	1150(13)	1620(50)	2254(18)	26(11)
O(14)	-359(1)	7118(4)	4569(1)	33(1)	H(11B)	1535(15)	1820(60)	2060(20)	41(14)
O(15)	-942(1)	4793(3)	4255(1)	29(1)	H(12A)	1194(14)	4470(60)	2450(20)	32(13)

O(16)	−997(1)	7580(3)	3984(1)	31(1)	H(12B)	1171(14)	4150(60)	1870(20)	35(13)
C(1)	1617(1)	6452(5)	2128(2)	28(1)	H(13A)	699	6731	3189	80
C(2)	2003(1)	7170(5)	2162(2)	26(1)	H(13B)	929	7225	2735	80
C(3)	2558(1)	7807(5)	2776(2)	28(1)	H(13C)	924	8382	3226	80
C(4)	2725(1)	7701(5)	3352(2)	28(1)	H(14A)	2118(14)	5410(70)	4560(20)	41(14)
C(5)	2983(1)	5914(6)	4031(2)	32(1)	H(14B)	2136(15)	7250(70)	4690(20)	43(15)
C(6)	3042(1)	4187(5)	4165(2)	32(1)	H(14C)	1861(15)	6110(60)	4930(20)	46(15)
C(7)	2713(1)	1798(5)	4281(2)	33(1)	H(15A)	1139(14)	3250(60)	4700(20)	35(13)
C(8)	2322(1)	1083(6)	4192(2)	35(1)	H(15B)	1530(16)	2250(60)	4670(20)	48(15)
C(9)	1813(1)	286(6)	3532(2)	36(1)	H(15C)	1150(20)	2020(80)	4170(30)	80(20)
C(10)	1661(1)	411(6)	2954(2)	35(1)	H(16A)	1060(20)	9350(90)	4450(30)	90(20)
C(11)	1378(1)	2238(6)	2296(2)	32(1)	H(16B)	1450(20)	8910(90)	4500(30)	80(20)
C(12)	1306(1)	3981(6)	2199(2)	32(1)	H(16C)	1210(30)	8730(140)	4920(50)	150(50)
C(13)	926(2)	7269(7)	3114(2)	53(1)	H(17A)	585(18)	4430(80)	3140(30)	67(19)
C(14)	1992(1)	6403(6)	4600(2)	32(1)	H(17B)	932(13)	3420(50)	3403(18)	24(11)
C(15)	1311(2)	2853(6)	4457(2)	40(1)	H(17C)	575(18)	3040(80)	3630(30)	65(19)
C(16)	1253(2)	8516(6)	4653(2)	37(1)	H(18A)	−383(16)	5140(70)	2930(20)	49(16)
C(17)	716(2)	3889(7)	3500(2)	41(1)	H(18B)	−253(16)	6650(70)	2900(30)	58(17)
C(18)	−287(2)	5929(8)	3186(2)	43(1)	H(18C)	−84(16)	5720(60)	3390(20)	41(15)
C(19)	−348(2)	3123(6)	3966(2)	37(1)	H(19A)	−116(15)	2660(60)	3920(20)	38(13)
C(20)	−454(2)	8445(7)	4860(2)	40(1)	H(19B)	−450(15)	2390(60)	4170(20)	42(15)
C(21)	−1333(1)	4916(6)	4257(2)	32(1)	H(19C)	−538(16)	3050(60)	3650(20)	45(15)
C(22)	−962(2)	9049(6)	3736(3)	40(1)	H(20A)	−737(17)	8570(70)	4800(20)	51(16)
N(1)	259(2)	9038(7)	3943(3)	82(2)	H(20B)	−410(20)	9420(100)	4740(30)	90(30)
H(0A)	375	9907	4109	123	H(20C)	−330(20)	8240(90)	5190(30)	80(20)
H(0B)	6	9218	3862	123	H(21A)	−1386(14)	4170(60)	4490(20)	36(14)
H(0C)	352	8851	3643	123	H(21B)	−1487(15)	4700(60)	3910(20)	44(14)
H(1A)	1465(13)	6560(50)	1770(20)	31(12)	H(21C)	−1411(15)	5820(70)	4380(20)	48(16)
H(1B)	1495(14)	6910(60)	2410(20)	37(13)	H(22A)	−1104(17)	9890(70)	3930(20)	58(17)
H(2A)	1976(11)	8250(50)	2051(17)	19(10)	H(22B)	−1022(16)	8950(70)	3400(30)	49(17)
H(2B)	2154(12)	6640(50)	1932(19)	26(11)	H(22C)	−684(15)	9420(60)	3780(20)	43(14)

Tabelle 102. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})\text{Rb}][\text{Si}(\text{OCH}_3)_5]_2 \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	25(1)	22(1)	24(1)	−1(1)	4(1)	−1(1)	C(3)	27(2)	25(2)	32(3)	5(2)	4(2)	−3(2)
Rb(2)	20(1)	42(1)	27(1)	1(1)	4(1)	−1(1)	C(4)	29(2)	20(2)	34(3)	−1(2)	1(2)	−3(2)
Si(1)	26(1)	26(1)	26(1)	−3(1)	8(1)	−3(1)	C(5)	34(2)	33(2)	24(2)	−4(2)	−3(2)	−4(2)
Si(2)	21(1)	26(1)	25(1)	−1(1)	1(1)	−1(1)	C(6)	32(2)	33(3)	27(3)	4(2)	−3(2)	−2(2)
O(1)	24(1)	21(1)	30(2)	−1(1)	−1(1)	1(1)	C(7)	40(3)	30(2)	28(3)	8(2)	1(2)	3(2)
O(2)	27(2)	28(2)	23(2)	4(1)	1(1)	−4(1)	C(8)	46(3)	30(2)	31(3)	7(2)	12(2)	2(2)
O(3)	30(1)	23(1)	25(2)	1(1)	−1(1)	−2(1)	C(9)	33(2)	29(2)	49(3)	9(2)	11(2)	−5(2)
O(4)	32(2)	28(2)	35(2)	6(1)	3(1)	2(1)	C(10)	36(2)	23(2)	46(3)	−4(2)	6(2)	−6(2)
O(5)	32(2)	26(1)	32(2)	6(1)	6(1)	−2(1)	C(11)	28(2)	33(2)	33(3)	−5(2)	0(2)	−8(2)
O(6)	34(2)	23(2)	32(2)	−4(1)	2(1)	−1(1)	C(12)	27(2)	34(2)	32(3)	0(2)	−2(2)	−2(2)
O(7)	30(2)	42(2)	32(2)	0(1)	7(1)	1(1)	C(13)	42(3)	65(4)	53(4)	6(3)	10(3)	4(3)

O(8)	29(2)	27(2)	23(2)	1(1)	7(1)	-4(1)	C(14)	33(2)	30(2)	30(3)	1(2)	3(2)	-5(2)
O(9)	32(2)	26(1)	33(2)	0(1)	10(1)	-6(1)	C(15)	43(3)	29(2)	48(3)	4(2)	12(3)	-5(2)
O(10)	34(2)	27(2)	35(2)	-7(1)	13(1)	-8(1)	C(16)	43(3)	28(2)	43(3)	-9(2)	14(2)	-3(2)
O(11)	30(2)	37(2)	34(2)	-11(1)	10(1)	-9(1)	C(17)	37(3)	41(3)	45(3)	-16(3)	13(2)	-8(2)
O(12)	34(2)	42(2)	29(2)	3(1)	6(1)	3(1)	C(18)	37(3)	59(3)	34(3)	-1(3)	9(2)	2(3)
O(13)	25(1)	29(1)	28(2)	-3(1)	0(1)	2(1)	C(19)	34(3)	33(3)	41(3)	-7(2)	0(2)	6(2)
O(14)	27(2)	33(2)	37(2)	-8(1)	-3(1)	3(1)	C(20)	39(3)	35(3)	44(3)	-12(2)	-4(2)	2(2)
O(15)	23(1)	29(2)	34(2)	5(1)	2(1)	1(1)	C(21)	24(2)	36(3)	35(3)	5(2)	4(2)	-4(2)
O(16)	27(2)	28(2)	35(2)	2(1)	2(1)	-1(1)	C(22)	42(3)	28(2)	48(3)	7(2)	-1(2)	0(2)
C(1)	31(2)	27(2)	24(2)	-3(2)	-2(2)	5(2)	N(1)	80(4)	59(3)	109(5)	-3(3)	22(4)	1(3)
C(2)	33(2)	21(2)	25(2)	4(2)	3(2)	4(2)							

(Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · 3NH₃

Tabelle 103. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · 3NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	2573(1)	895(1)	2231(1)	32(1)	H(2B)	4394	2371	577	60(30)
Rb(2)	424(1)	-2756(1)	3021(1)	40(1)	H(2C)	4941	1452	1409	120(50)
Si(1)	4028(2)	2574(2)	2214(1)	38(1)	H(2D)	1144	4145	214	156
Si(2)	-1887(2)	-3700(2)	3174(1)	45(1)	H(2E)	1448	3525	-309	156
O(1)	4552(5)	2755(4)	2997(3)	47(2)	H(2F)	2403	3801	-41	156
O(2)	3454(4)	2402(4)	1431(3)	38(1)	H(3A)	6267	1161	2681	121
O(3)	4548(5)	1413(4)	2496(4)	49(2)	H(3B)	5830	284	2918	121
O(4)	2629(5)	3155(4)	2424(3)	52(2)	H(3C)	5489	1039	3408	121
O(5)	4916(5)	3076(4)	1683(3)	49(2)	H(3D)	-876	4735	-164	190
O(6)	-1627(7)	-4785(5)	3675(4)	73(2)	H(3E)	-1877	4372	105	190
O(7)	-2192(5)	-2573(4)	2668(3)	43(2)	H(3F)	-1124	4060	-515	190
O(8)	-757(6)	-4057(4)	2598(4)	61(2)	H(4A)	1937	4016	1507	86
O(9)	-3321(6)	-3606(5)	3022(4)	67(2)	H(4B)	1024	4065	2181	86
O(10)	-1509(5)	-3329(4)	3874(3)	51(2)	H(4C)	1332	3232	1773	86
O(11)	2735(5)	-237(4)	3770(3)	32(1)	H(4D)	-4288	-2740	974	134
O(12)	998(5)	1307(4)	3529(3)	34(1)	H(4E)	-4472	-3407	1630	134
O(13)	82(4)	2078(4)	2083(3)	35(1)	H(4F)	-3609	-3727	1054	134
O(14)	1087(4)	1225(4)	909(3)	35(1)	H(5A)	5328	3912	2183	90
O(15)	2772(5)	-318(4)	1160(3)	33(1)	H(5B)	6105	3735	1464	90
O(16)	3622(4)	-1148(4)	2603(3)	32(1)	H(5C)	6384	2964	2202	90
O(17)	1905(5)	-3367(4)	4411(3)	43(2)	H(5D)	-1424	-5623	1254	198
O(18)	584(5)	-1654(4)	4105(3)	37(1)	H(5E)	-2637	-5163	1526	198
O(19)	-184(4)	-731(4)	2653(3)	34(1)	H(5F)	-1804	-5981	2002	198
O(20)	617(5)	-1682(4)	1497(3)	34(1)	H(6A)	-976	-5812	3235	117
O(21)	2062(5)	-3366(4)	1784(3)	40(2)	H(6B)	-650	-5996	4084	117
O(22)	2696(5)	-4295(4)	3254(3)	42(1)	H(6C)	-2	-5424	3480	117
C(1)	3990(9)	2555(8)	3677(5)	61(3)	H(6D)	-4284	-3865	4614	328

C(2)	4236(9)	1917(7)	932(6)	53(3)	H(6E)	-4846	-2861	4523	328
C(3)	5615(10)	938(8)	2907(7)	81(4)	H(6F)	-4096	-3398	5180	328
C(4)	1655(8)	3655(7)	1933(6)	57(3)	H(7A)	-3905	-1839	2593	64
C(5)	5748(9)	3451(7)	1900(6)	60(3)	H(7B)	-3028	-1282	2682	64
C(6)	-756(10)	-5555(7)	3614(7)	78(4)	H(7C)	-3312	-1981	3373	64
C(7)	-3185(7)	-1865(6)	2842(5)	42(2)	H(8A)	-108	-4167	1581	61
C(8)	-697(8)	-3697(6)	1836(5)	52(3)	H(8B)	-1549	-3569	1703	97
C(9)	-3932(11)	-4272(8)	3242(8)	86(4)	H(8C)	-366	-3007	1691	97
C(10)	-1123(12)	-3791(7)	4600(6)	78(4)	H(9A)	-3460	-4839	3091	128
C(11)	2667(7)	321(5)	4254(4)	33(2)	H(9B)	-4727	-4039	3008	128
C(12)	3422(7)	108(6)	4838(4)	35(2)	H(9C)	-4024	-4394	3775	128
C(13)	3270(7)	732(6)	5290(5)	39(2)	H(10A)	-890	-4501	4775	61
C(14)	2373(7)	1549(6)	5159(4)	37(2)	H(10B)	-1690	-3884	4997	97
C(15)	1602(7)	1771(6)	4575(4)	32(2)	H(10C)	-652	-4086	4156	184
C(16)	1724(6)	1167(5)	4120(4)	30(2)	H(12)	4048	-462	4937	42
C(17)	106(7)	2209(5)	3321(4)	34(2)	H(13)	3801	583	5694	46
C(18)	-639(7)	2189(5)	2723(4)	34(2)	H(14)	2278	1966	5469	45
C(19)	-602(7)	2140(6)	1478(4)	36(2)	H(15)	980	2344	4482	39
C(20)	179(7)	2121(5)	806(4)	36(2)	H(17A)	510	2675	3153	41
C(21)	1833(7)	1056(6)	328(4)	34(2)	H(17B)	-406	2363	3746	41
C(22)	1771(7)	1612(6)	-341(4)	35(2)	H(18A)	-970	1678	2875	40
C(23)	2572(7)	1356(6)	-899(4)	38(2)	H(18B)	-1322	2766	2613	40
C(24)	3433(7)	520(6)	-776(4)	35(2)	H(19A)	-1290	2714	1403	43
C(25)	3556(7)	-57(6)	-99(4)	34(2)	H(19B)	-924	1622	1567	43
C(26)	2760(7)	178(5)	465(4)	32(2)	H(20A)	-313	2233	365	44
C(27)	3694(7)	-1204(5)	1341(4)	34(2)	H(20B)	566	2601	740	44
C(28)	3455(7)	-1641(6)	2086(4)	36(2)	H(22)	1166	2194	-433	42
C(29)	3476(8)	-1599(6)	3331(4)	38(2)	H(23)	2516	1762	-1362	45
C(30)	3682(7)	-1075(5)	3866(4)	32(2)	H(24)	3954	334	-1162	42
C(31)	2075(8)	-2839(6)	4859(4)	38(2)	H(25)	4192	-623	-14	41
C(32)	2853(7)	-3135(6)	5445(5)	40(2)	H(27A)	4502	-1131	1317	40
C(33)	7019(8)	2545(7)	4136(5)	45(2)	H(27B)	3666	-1581	991	40
C(34)	2296(7)	-1648(6)	5690(4)	40(2)	H(28A)	2619	-1658	2115	43
C(35)	1476(7)	-1326(6)	5117(4)	36(2)	H(28B)	4007	-2277	2206	43
C(36)	1344(6)	-1903(5)	4690(4)	30(2)	H(29A)	4058	-2226	3431	46
C(37)	-130(7)	-702(6)	3918(4)	36(2)	H(29B)	2654	-1643	3393	46
C(38)	-925(7)	-569(6)	3274(5)	41(2)	H(30A)	3688	-1427	4375	39
C(39)	-903(7)	-585(6)	2028(4)	37(2)	H(30B)	4466	-966	3770	39
C(40)	-103(7)	-737(5)	1381(4)	36(2)	H(32)	3320	-3762	5569	49
C(41)	1418(7)	-1953(6)	956(4)	34(2)	H(33)	6466	2765	3737	54
C(42)	1516(8)	-1400(6)	302(5)	42(2)	H(34)	2382	-1238	5966	47
C(43)	2364(8)	-1732(7)	-217(5)	44(2)	H(35)	996	-701	5013	43
C(44)	3107(8)	-2618(6)	-64(5)	42(2)	H(37A)	400	-319	3787	43
C(45)	3014(8)	-3180(6)	588(5)	42(2)	H(37B)	-630	-522	4340	43
C(46)	2179(7)	-2861(6)	1115(4)	35(2)	H(38A)	-1394	-998	3387	50
C(47)	2885(8)	-4291(6)	1974(5)	43(2)	H(38B)	-1497	61	3170	50
C(48)	2544(8)	-4755(6)	2706(5)	42(2)	H(39A)	-1470	47	1930	45

C(49)	2449(9)	-4738(6)	3965(5)	51(2)	H(39B)	-1376	-1011	2120	45
C(50)	2702(9)	-4291(6)	4533(5)	49(2)	H(40A)	-597	-566	932	43
N(1)	3996(9)	4490(7)	217(7)	106(4)	H(40B)	425	-352	1317	43
N(2)	1716(10)	3660(8)	82(7)	104(4)	H(42)	1006	-783	196	51
N(3)	-1121(10)	4234(8)	-84(8)	126(5)	H(43)	2421	-1342	-674	53
N(4)	-3923(9)	-3268(7)	1299(6)	89(3)	H(44)	3687	-2842	-413	50
N(5)	-1853(10)	-5467(8)	1655(9)	132(5)	H(45)	3524	-3797	686	51
N(6)	-4187(14)	-3346(13)	4692(10)	219(9)	H(47A)	3719	-4280	1994	52
H(1A)	3196	3015	3683	91	H(47B)	2847	-4631	1598	52
H(1B)	4487	2561	4075	91	H(48A)	1696	-4736	2694	50
H(1C)	3898	1950	3746	91	H(48B)	3060	-5402	2824	50
H(1D)	3325	4990	139	159	H(49A)	2954	-5389	4061	61
H(1E)	4301	4363	-221	159	H(49B)	1594	-4711	3992	61
H(1F)	4556	4602	460	159	H(50A)	2574	-4626	5029	58
H(2A)	3805	1658	631	40(20)	H(50B)	3549	-4299	4499	58

Tabelle 104. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
(Rb@18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · 3NH₃.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	37(1)	34(1)	28(1)	-8(1)	3(1)	-15(1)	C(16)	30(4)	41(5)	24(4)	-7(3)	4(4)	-20(4)
Rb(2)	56(1)	39(1)	30(1)	-10(1)	5(1)	-22(1)	C(17)	46(5)	27(4)	25(4)	-1(3)	-1(4)	-9(4)
Si(1)	40(1)	39(1)	39(1)	-7(1)	5(1)	-19(1)	C(18)	38(4)	30(4)	32(5)	-4(3)	-1(4)	-12(3)
Si(2)	56(2)	38(1)	38(1)	-7(1)	10(1)	-15(1)	C(19)	46(5)	52(5)	19(4)	-19(4)	3(4)	-22(4)
O(1)	52(3)	57(4)	41(4)	-6(3)	5(3)	-32(3)	C(20)	47(5)	33(5)	28(5)	-5(4)	-4(4)	-12(4)
O(2)	37(3)	44(3)	39(3)	-11(3)	3(3)	-18(3)	C(21)	33(4)	43(5)	30(5)	-12(4)	8(4)	-19(4)
O(3)	45(3)	35(3)	64(5)	-2(3)	-16(3)	-9(3)	C(22)	42(5)	40(5)	27(5)	-8(4)	1(4)	-16(4)
O(4)	48(4)	59(4)	43(4)	-8(3)	-3(3)	-10(3)	C(23)	54(5)	40(5)	30(5)	-8(4)	10(4)	-32(4)
O(5)	56(4)	58(4)	48(4)	-15(3)	13(3)	-40(3)	C(24)	44(5)	47(5)	23(4)	-9(4)	6(4)	-27(4)
O(6)	89(5)	47(4)	69(5)	-10(4)	35(4)	-10(4)	C(25)	39(4)	38(5)	33(5)	-9(4)	6(4)	-24(4)
O(7)	38(3)	45(4)	46(4)	-11(3)	9(3)	-13(3)	C(26)	46(5)	37(5)	17(4)	-4(3)	3(4)	-20(4)
O(8)	80(4)	50(4)	45(4)	-6(3)	12(4)	-16(3)	C(27)	41(5)	30(4)	36(5)	-17(4)	13(4)	-16(4)
O(9)	81(5)	63(5)	65(5)	-11(4)	4(4)	-38(4)	C(28)	47(5)	34(5)	31(5)	-7(4)	0(4)	-17(4)
O(10)	58(4)	52(4)	40(4)	-1(3)	1(3)	-18(3)	C(29)	49(5)	41(5)	26(4)	-7(4)	7(4)	-18(4)
O(11)	42(3)	34(3)	21(3)	-10(2)	-1(3)	-10(3)	C(30)	38(4)	37(5)	19(4)	-2(3)	-2(3)	-10(4)
O(12)	44(3)	39(3)	21(3)	-8(2)	-1(3)	-15(3)	C(31)	56(5)	46(5)	26(5)	-14(4)	10(4)	-34(4)
O(13)	31(3)	43(3)	30(3)	-10(3)	1(3)	-10(2)	C(32)	40(5)	43(5)	38(5)	-10(4)	4(4)	-13(4)
O(14)	37(3)	37(3)	30(3)	-10(3)	9(3)	-11(2)	C(33)	48(5)	70(7)	33(5)	-18(5)	4(4)	-35(5)
O(15)	39(3)	36(3)	26(3)	-9(2)	6(2)	-13(3)	C(34)	48(5)	56(6)	25(5)	-12(4)	6(4)	-30(5)
O(16)	40(3)	40(3)	25(3)	-13(2)	7(3)	-20(3)	C(35)	46(5)	40(5)	27(5)	-11(4)	6(4)	-19(4)
O(17)	62(4)	39(4)	31(3)	-7(3)	-3(3)	-21(3)	C(37)	43(5)	42(5)	28(5)	-13(4)	5(4)	-17(4)
O(18)	44(3)	39(3)	31(3)	-11(3)	4(3)	-18(3)	C(38)	47(5)	42(5)	39(5)	-15(4)	6(4)	-15(4)
O(19)	35(3)	42(3)	30(3)	-13(3)	8(3)	-16(2)	C(39)	35(4)	53(6)	28(5)	-13(4)	5(4)	-18(4)
O(20)	46(3)	33(3)	25(3)	-6(2)	12(3)	-19(3)	C(40)	42(4)	31(5)	30(5)	4(4)	-1(4)	-15(4)
O(21)	59(4)	35(3)	31(3)	-8(3)	7(3)	-21(3)	C(41)	39(4)	37(5)	32(5)	-11(4)	3(4)	-18(4)
O(22)	67(4)	39(3)	24(3)	-6(3)	-5(3)	-20(3)	C(42)	47(5)	57(6)	35(5)	-14(4)	3(4)	-30(4)
C(1)	77(7)	73(8)	43(6)	-13(5)	0(6)	-39(6)	C(43)	55(5)	63(7)	32(5)	-17(4)	8(4)	-39(5)

C(2)	73(7)	58(6)	42(6)	-19(5)	16(6)	-38(6)	C(44)	50(5)	55(6)	31(5)	-17(4)	10(4)	-28(5)
C(3)	78(8)	63(8)	94(10)	-11(7)	-42(7)	-7(6)	C(45)	56(5)	44(5)	34(5)	-17(4)	15(4)	-23(4)
C(4)	54(6)	53(6)	65(7)	-21(5)	1(5)	-14(5)	C(46)	48(5)	50(5)	22(4)	-14(4)	8(4)	-31(4)
C(5)	69(6)	78(8)	56(7)	-21(6)	20(5)	-54(6)	C(47)	58(5)	44(6)	38(5)	-16(4)	5(5)	-25(4)
C(6)	107(9)	37(6)	80(8)	-6(6)	32(7)	-20(6)	C(48)	56(5)	35(5)	39(5)	-12(4)	-5(4)	-17(4)
C(7)	50(5)	41(5)	35(5)	-9(4)	3(4)	-13(4)	C(49)	83(7)	36(5)	36(5)	-9(4)	3(5)	-22(5)
C(8)	62(6)	51(6)	40(5)	-9(4)	16(5)	-15(5)	C(50)	70(6)	41(5)	34(5)	-2(4)	8(5)	-24(5)
C(9)	100(9)	73(9)	95(10)	5(7)	-12(8)	-55(7)	N(1)	82(7)	65(7)	164(13)	-13(7)	6(7)	-21(6)
C(10)	135(10)	45(6)	32(6)	7(5)	-2(6)	-9(7)	N(2)	114(8)	109(10)	103(9)	-32(8)	-7(7)	-47(7)
C(11)	44(5)	38(5)	24(4)	-9(4)	4(4)	-22(4)	N(3)	110(9)	71(8)	186(15)	7(8)	-14(9)	-33(7)
C(12)	36(4)	45(5)	30(5)	-10(4)	2(4)	-21(4)	N(4)	97(7)	77(7)	80(7)	-19(6)	-5(6)	-7(6)
C(13)	45(5)	54(6)	28(5)	-13(4)	-1(4)	-27(4)	N(5)	115(9)	83(9)	200(16)	0(9)	-57(9)	-42(7)
C(14)	48(5)	39(5)	27(5)	-10(4)	1(4)	-15(4)	N(6)	203(18)	220(20)	210(20)	-17(17)	-31(15)	-38(16)
C(15)	38(4)	42(5)	24(4)	-15(4)	4(4)	-18(4)							

(Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · [Si(OCH₃)₄] · NH₃

Tabelle 105. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · [Si(OCH₃)₄] · NH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	2471(1)	7611(1)	370(1)	23(1)	H(1A)	438	5474	721	46
Si(1)	2248(1)	4985(1)	1239(1)	21(1)	H(1B)	475	6565	339	46
Si(2)	2933(1)	8953(2)	-2400(1)	43(1)	H(1C)	457	6621	1065	46
O(1)	1603(2)	6178(3)	1025(2)	22(1)	H(1D)	2480(50)	7330(70)	1750(40)	40(20)
O(2)	2996(3)	3925(3)	1421(2)	29(1)	H(1E)	3420(70)	7640(70)	2040(40)	50(30)
O(3)	1546(3)	4400(3)	561(2)	30(1)	H(1F)	2880(50)	8330(70)	2230(40)	40(20)
O(4)	2072(3)	4780(3)	1944(2)	29(1)	H(2A)	3304	3233	2274	45
O(5)	3053(2)	5828(3)	1201(2)	27(1)	H(2B)	3392	2462	1713	45
O(6A)	2703(15)	9204(15)	-1798(7)	118(9)	H(2C)	2439	2753	1727	45
O(6B)	2838(7)	8232(8)	-1775(5)	42(4)	H(3A)	2168	3132	398	52
O(7A)	1969(12)	9464(9)	-2831(14)	50(6)	H(3B)	1211	3318	-144	52
O(7B)	2201(17)	9300(20)	-3084(16)	43(8)	H(3C)	1306	2842	558	52
O(8A)	3579(16)	9920(20)	-2120(10)	42(7)	H(4A)	1568	6153	2100	51
O(8B)	3740(17)	9970(40)	-2400(40)	98(19)	H(4B)	1780	5309	2690	51
O(9A)	3464(8)	7913(9)	-2350(6)	44(4)	H(4C)	941	5130	2037	51
O(9B)	3132(5)	8050(7)	-2864(4)	36(3)	H(5A)	4270(40)	6390(60)	1420(30)	30(17)
O(10)	1938(3)	6189(3)	-803(2)	26(1)	H(5B)	4120(60)	5170(80)	1240(40)	60(30)
O(11)	3785(3)	6588(3)	-155(2)	27(1)	H(5C)	4140(60)	5510(80)	1910(50)	70(30)
O(12)	4389(3)	8310(3)	582(2)	27(1)	H(6A)	3364	8844	-888	125
O(13)	3104(3)	9882(3)	569(2)	26(1)	H(6B)	2435	8264	-1025	125
O(14)	1271(3)	9502(3)	-102(2)	27(1)	H(6C)	2473	9428	-1332	125
O(15)	690(3)	7712(3)	-737(2)	28(1)	H(7A)	1174	8174	-3509	112
C(1)	672(4)	6212(6)	768(3)	31(1)	H(7B)	807	9348	-3433	112
C(2)	3036(4)	3027(5)	1813(3)	30(1)	H(7C)	1203	8581	-2808	112

C(3)	1559(4)	3342(5)	325(3)	35(1)	H(8A)	3339	10772	-2983	114
C(4)	1550(5)	5390(6)	2213(3)	34(1)	H(8B)	4166	11233	-2392	114
C(5)	3975(4)	5657(6)	1445(4)	32(1)	H(8C)	3185	11488	-2424	114
C(6)	2772(9)	8730(9)	-1211(4)	83(3)	H(9A)	4392	7806	-2784	56
C(7)	1257(6)	8803(9)	-3221(5)	74(3)	H(9B)	3747	6839	-3145	56
C(8)	3566(8)	10946(10)	-2515(4)	76(3)	H(9C)	4054	6968	-2368	56
C(9)	3894(4)	7359(6)	-2783(3)	38(2)	H(10A)	2370	4675	-801	33
C(10)	2576(4)	5350(5)	-549(3)	28(1)	H(10B)	2655	5206	-86	33
C(11)	3433(4)	5700(5)	-599(3)	28(1)	H(11A)	3855	5090	-487	33
C(12)	4606(4)	6960(5)	-114(3)	24(1)	H(11B)	3339	5929	-1053	33
C(13)	4890(4)	3507(5)	446(3)	30(1)	H(13)	5109	4118	719	36
C(14)	4063(4)	3079(6)	377(3)	33(1)	H(14)	3723	3397	605	40
C(15)	3744(4)	2201(6)	-18(3)	35(2)	H(15)	3183	1914	-63	42
C(16)	5758(4)	8278(5)	357(3)	31(1)	H(16)	5987	8879	636	38
C(17)	4929(4)	7866(5)	282(3)	25(1)	H(18A)	4629	9881	473	34
C(18)	4614(4)	9396(5)	828(3)	29(1)	H(18B)	5203	9403	1178	34
C(19)	3927(4)	9777(5)	1094(3)	31(1)	H(19A)	3873	9251	1418	37
C(20)	2434(4)	10268(5)	797(3)	29(1)	H(19B)	4104	10483	1315	37
C(21)	1613(4)	10501(5)	232(3)	30(1)	H(20A)	2640	10935	1057	35
C(22)	505(4)	9582(5)	-638(3)	26(1)	H(20B)	2313	9718	1082	35
C(23)	37(4)	10547(6)	-844(3)	34(1)	H(21A)	1171	10838	389	36
C(24)	-719(4)	10539(7)	-1404(3)	42(2)	H(21B)	1741	11011	-71	36
C(25)	-1020(4)	9612(7)	-1747(3)	40(2)	H(23)	232	11197	-605	40
C(26)	-568(4)	8639(6)	-1543(3)	35(2)	H(24)	-1033	11195	-1550	51
C(27)	205(4)	8621(5)	-982(3)	26(1)	H(25)	-1539	9626	-2127	48
C(28)	441(4)	6744(5)	-1122(3)	31(1)	H(26)	-780	7993	-1781	42
C(29)	1096(4)	5874(5)	-805(3)	30(1)	H(28A)	430	6882	-1571	37
N(1)	2918(5)	7954(5)	1889(3)	35(1)	H(28B)	-156	6515	-1151	37
					H(29A)	1122	5758	-351	36
					H(29B)	914	5188	-1049	36

Tabelle 106. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
(Rb@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₃)₅] · [Si(OCH₃)₄] · NH₃.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	24(1)	22(1)	23(1)	0(1)	7(1)	-1(1)	C(5)	21(3)	34(4)	40(4)	0(3)	10(3)	5(3)
Si(1)	21(1)	21(1)	24(1)	1(1)	10(1)	2(1)	C(6)	145(11)	61(6)	51(5)	16(4)	45(6)	9(7)
Si(2)	42(1)	47(1)	34(1)	-2(1)	7(1)	14(1)	C(7)	47(5)	63(6)	90(7)	22(5)	-3(5)	-6(5)
O(1)	17(2)	23(2)	27(2)	2(2)	8(2)	-1(2)	C(8)	88(7)	87(9)	49(5)	12(5)	19(5)	-28(7)
O(2)	30(2)	26(2)	33(2)	4(2)	15(2)	5(2)	C(9)	33(3)	42(4)	43(3)	6(3)	20(3)	8(3)
O(3)	25(2)	25(2)	34(2)	-7(2)	5(2)	2(2)	C(10)	25(3)	26(3)	33(3)	0(2)	12(2)	1(3)
O(4)	35(2)	29(2)	31(2)	6(2)	20(2)	7(2)	C(11)	28(3)	28(3)	27(3)	-3(2)	10(2)	0(3)
O(5)	17(2)	29(2)	34(2)	4(2)	10(2)	2(2)	C(12)	18(3)	28(3)	27(3)	8(2)	8(2)	4(2)
O(6A)	220(20)	95(14)	77(10)	56(9)	101(13)	101(14)	C(13)	28(3)	29(3)	35(3)	2(3)	15(3)	1(3)
O(6B)	52(6)	32(7)	52(6)	4(4)	32(5)	4(5)	C(14)	26(3)	37(4)	42(3)	5(3)	20(3)	4(3)
O(7A)	32(6)	45(6)	66(11)	0(5)	11(7)	6(4)	C(15)	22(3)	38(4)	48(4)	10(3)	18(3)	2(3)
O(7B)	29(9)	53(10)	48(12)	9(8)	13(8)	5(7)	C(16)	23(3)	29(4)	40(3)	0(3)	9(3)	-1(3)

O(8A)	49(8)	40(10)	31(9)	-3(5)	9(5)	-7(6)	C(17)	21(3)	27(3)	27(3)	7(2)	10(2)	4(2)
O(8B)	50(10)	91(17)	130(40)	-70(20)	-2(13)	20(10)	C(18)	22(3)	30(3)	32(3)	-4(2)	8(2)	-3(3)
O(9A)	55(7)	37(7)	49(9)	15(5)	30(7)	14(5)	C(19)	26(3)	35(4)	32(3)	-6(3)	10(2)	-4(3)
O(9B)	31(5)	43(6)	32(6)	2(4)	9(4)	9(4)	C(20)	33(3)	26(3)	31(3)	-6(2)	15(3)	-2(3)
O(10)	22(2)	26(2)	31(2)	-3(2)	10(2)	-3(2)	C(21)	30(3)	23(3)	39(3)	-3(3)	16(3)	-4(3)
O(11)	24(2)	30(2)	29(2)	-4(2)	12(2)	-3(2)	C(22)	20(3)	37(4)	23(3)	7(2)	8(2)	2(3)
O(12)	22(2)	29(2)	31(2)	-3(2)	11(2)	-2(2)	C(23)	27(3)	37(4)	38(3)	8(3)	13(3)	5(3)
O(13)	23(2)	29(2)	26(2)	-4(2)	8(2)	-3(2)	C(24)	31(3)	50(5)	48(4)	23(3)	16(3)	15(3)
O(14)	24(2)	24(2)	28(2)	0(2)	5(2)	1(2)	C(25)	27(3)	63(5)	28(3)	8(3)	8(3)	15(3)
O(15)	24(2)	30(2)	23(2)	-5(2)	2(2)	1(2)	C(26)	26(3)	56(5)	22(3)	-6(3)	6(2)	1(3)
C(1)	24(3)	35(4)	33(3)	-1(3)	9(2)	6(3)	C(27)	22(3)	36(4)	21(3)	2(2)	8(2)	5(3)
C(2)	36(3)	25(3)	29(3)	2(2)	12(3)	7(3)	C(28)	24(3)	38(4)	30(3)	-12(3)	8(2)	-4(3)
C(3)	32(3)	29(4)	42(3)	-11(3)	12(3)	3(3)	C(29)	22(3)	31(4)	38(3)	-7(3)	12(3)	-5(3)
C(4)	44(4)	34(4)	34(3)	1(3)	26(3)	8(3)	N(1)	48(4)	35(3)	26(3)	-2(2)	17(3)	2(3)

[(Rb@18-Krone-6)Rb][Si(OCH₂CH₃)₅]₂ · NH₃

Tabelle 107. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [(Rb@Dibenzo-18-Krone-6)Rb][Si(OCH₂CH₃)₅]₂ · NH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	3821(1)	4266(1)	759(1)	58(1)	H(4C)	6490(70)	3040(70)	940(60)	70(20)
Rb(2)	1007(1)	1520(1)	3742(1)	56(1)	H(5A)	6319	5044	1679	102
Si(1)	4829(2)	6766(2)	1494(1)	58(1)	H(5B)	7275	5952	1925	102
Si(2)	2448(2)	2853(2)	2186(1)	55(1)	H(6A)	2717	5530	-344	172
O(1)	4981(4)	6559(4)	2476(3)	71(1)	H(6B)	1714	4654	-650	172
O(2)	4596(4)	6878(3)	461(3)	58(1)	H(6C)	1737	5457	-1126	172
O(3)	5955(4)	5969(4)	1032(3)	63(1)	H(7A)	5370(50)	8680(40)	1360(30)	26(12)
O(4)	5283(5)	7918(4)	1947(3)	78(2)	H(7B)	7100(90)	8470(60)	1870(60)	90(30)
O(5)	3295(4)	6377(3)	1413(3)	56(1)	H(8A)	5253	9677	2009	151
O(6)	2995(4)	2396(3)	3015(3)	57(1)	H(8B)	6692	9795	1763	151
O(7)	1869(4)	3298(3)	1362(3)	55(1)	H(8C)	6401	9583	2638	151
O(8)	3755(4)	3533(4)	2215(3)	61(1)	H(9A)	2490(50)	6900(40)	2610(40)	36(14)
O(9)	2373(4)	1700(4)	1538(3)	62(1)	H(9B)	2760(60)	5750(50)	2220(40)	45(17)
O(10)	1235(4)	3312(4)	2841(3)	62(1)	H(10A)	560(70)	6010(50)	2110(50)	60(20)
O(11)	1636(4)	1025(4)	5393(3)	63(1)	H(10B)	1100(50)	5450(40)	1180(40)	40(15)
O(12)	-559(4)	2183(4)	5389(3)	65(1)	H(10C)	800(70)	6610(50)	1490(50)	60(20)
O(13)	-1483(4)	2364(4)	3844(3)	66(1)	H(11A)	4700(60)	1740(40)	2440(40)	46(16)
O(14)	-967(4)	810(4)	2337(3)	66(1)	H(11B)	3450(60)	1020(50)	2580(40)	56(18)
O(15)	1235(5)	-321(4)	2278(3)	65(1)	H(12A)	3720(70)	1470(50)	4040(50)	59(19)
O(16)	2126(4)	-390(4)	3868(3)	63(1)	H(12B)	5070(70)	1100(50)	3530(50)	60(19)
N(1)	2162(9)	3572(7)	4830(6)	84(2)	H(12C)	5010(50)	2190(40)	3930(30)	28(13)
C(1)	5968(7)	6934(8)	3120(5)	79(2)	H(13A)	450(60)	2340(50)	1000(40)	48(17)
C(2)	5464(9)	7599(8)	3890(6)	96(3)	H(13B)	-30(80)	3590(70)	1460(60)	100(30)
C(3)	3664(8)	7495(7)	315(5)	76(2)	H(14A)	750(70)	3690(60)	80(50)	60(20)

C(4)	6283(12)	2428(10)	577(7)	82(3)	H(14B)	1070(70)	2690(50)	-170(50)	60(20)
C(5)	6813(9)	5477(7)	1443(6)	85(3)	H(14C)	-370(70)	2980(50)	-160(50)	64(19)
C(6)	2261(9)	5089(10)	-840(8)	115(4)	H(15A)	4910(60)	3320(50)	3150(50)	55(19)
C(7)	6165(11)	8411(8)	1591(8)	99(3)	H(15B)	5530(80)	3850(60)	2540(50)	80(20)
C(8)	6124(10)	9455(7)	2038(7)	100(3)	H(16A)	4422	5271	3232	127
C(9)	2497(6)	6280(6)	2065(5)	59(2)	H(16B)	5146	4937	3960	127
C(10)	1133(7)	6085(6)	1695(5)	64(2)	H(16C)	3655	4716	3768	127
C(11)	3907(7)	1657(6)	2878(5)	61(2)	H(17A)	1720(60)	1200(50)	320(40)	53(17)
C(12)	4433(7)	1637(7)	3732(5)	66(2)	H(17B)	2890(90)	1950(80)	410(70)	110(30)
C(13)	628(6)	3033(6)	999(5)	65(2)	H(18A)	4188	571	689	131
C(14)	499(8)	3124(8)	114(6)	68(2)	H(18B)	3331	129	-166	131
C(15)	4761(7)	3825(7)	2861(5)	67(2)	H(18C)	2910	-20	712	131
C(16)	4471(9)	4770(6)	3512(6)	85(3)	H(19A)	930(60)	4510(50)	2510(50)	51(19)
C(17)	2569(8)	1341(6)	656(5)	67(2)	H(19B)	1280(70)	4730(60)	3500(50)	70(20)
C(18)	3315(9)	425(7)	455(6)	87(3)	H(20A)	-1093	3933	2803	127
C(19)	817(8)	4273(6)	2997(7)	73(2)	H(20B)	-821	5034	3342	127
C(20)	-554(8)	4372(7)	3255(7)	85(2)	H(20C)	-638	4212	3788	127
C(21)	897(7)	1443(6)	6128(5)	67(2)	H(21A)	210(50)	1010(40)	6140(40)	33(14)
C(22)	371(8)	2383(7)	6080(5)	71(2)	H(21B)	1380(70)	1620(60)	6650(50)	80(20)
C(23)	-1172(9)	3009(7)	5358(6)	76(2)	H(22A)	0(80)	2620(60)	6570(60)	80(30)
C(24)	-2138(8)	2735(8)	4621(6)	75(2)	H(22B)	1120(70)	2680(50)	6010(40)	56(19)
C(25)	-2322(7)	2056(7)	3104(6)	72(2)	H(23A)	-1550(50)	3270(40)	5920(40)	31(13)
C(26)	-1552(8)	1671(7)	2310(6)	74(2)	H(23B)	-600(70)	3410(50)	5240(50)	60(20)
C(27)	-313(9)	363(7)	1579(5)	73(2)	H(24A)	-2610(60)	3380(50)	4690(40)	57(18)
C(28)	262(9)	-539(7)	1615(5)	75(2)	H(24B)	-2790(60)	2280(50)	4680(40)	50(17)
C(29)	1784(8)	-1166(6)	2378(5)	71(2)	H(25A)	-2830(70)	2650(50)	3100(50)	60(20)
C(30)	2755(8)	-884(7)	3105(6)	70(2)	H(25B)	-2870(70)	1640(50)	3190(50)	54(19)
C(31)	2873(8)	-285(7)	4636(5)	67(2)	H(26A)	-820(60)	2210(50)	2290(40)	54(18)
C(32)	2078(9)	125(7)	5383(6)	70(2)	H(26B)	-2020(60)	1600(50)	1930(50)	49(19)
H(1A)	2510(100)	3490(80)	4400(70)	100(40)	H(27A)	320(50)	670(40)	1520(30)	20(12)
H(1B)	1980(110)	4210(100)	4820(80)	130(50)	H(27B)	-790(90)	300(70)	1080(70)	100(30)
H(1C)	3020(110)	3440(80)	5250(80)	130(40)	H(28A)	-370(60)	-970(50)	1740(40)	51(18)
H(1D)	6560(60)	7460(50)	2920(40)	50(17)	H(28B)	690(80)	-870(60)	1040(60)	90(30)
H(1E)	6260(100)	6310(80)	3380(80)	140(40)	H(29A)	1140(50)	-1630(40)	2460(40)	36(14)
H(2A)	5251	8203	3782	144	H(29B)	2200(60)	-1530(50)	1820(50)	61(19)
H(2B)	6104	7724	4358	144	H(30A)	3380(60)	-470(50)	2960(40)	43(16)
H(2C)	4697	7317	4047	144	H(30B)	3070(70)	-1440(60)	3160(50)	70(20)
H(3A)	3793	8140	737	91	H(31A)	1330(60)	-330(50)	5370(40)	55(18)
H(3B)	2813	7251	398	91	H(31B)	2290(80)	10(60)	5720(50)	60(30)
H(4A)	5780(140)	2060(110)	510(100)	150(70)	H(32A)	3130(70)	-980(60)	4620(50)	70(20)
H(4B)	7020(80)	1920(60)	660(50)	80(20)	H(32B)	3590(60)	50(40)	4580(40)	35(15)

Tabelle 108. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{Rb@Dibenzo-18-Krone-6})\text{Rb}][\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]_2 \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	60(1)	60(1)	51(1)	14(1)	2(1)	-6(1)	C(7)	93(7)	91(7)	110(8)	28(6)	6(6)	-27(6)
Rb(2)	48(1)	63(1)	54(1)	13(1)	-5(1)	-10(1)	C(8)	110(7)	81(6)	98(7)	12(5)	-4(6)	-36(5)
Si(1)	60(1)	61(1)	48(1)	11(1)	-2(1)	-13(1)	C(9)	54(4)	66(5)	54(4)	16(4)	-5(3)	-2(3)
Si(2)	51(1)	66(1)	49(1)	20(1)	-5(1)	-13(1)	C(10)	55(4)	74(5)	52(4)	6(4)	-3(3)	-10(4)
O(1)	60(3)	96(4)	52(3)	17(3)	-9(2)	-22(3)	C(11)	57(4)	71(5)	56(4)	23(4)	-3(3)	-1(3)
O(2)	59(2)	61(3)	53(3)	14(2)	4(2)	6(2)	C(12)	52(4)	82(6)	69(5)	31(4)	-1(4)	-14(4)
O(3)	59(3)	73(3)	55(3)	17(2)	-9(2)	-5(2)	C(13)	51(4)	75(5)	70(5)	26(4)	-10(3)	-5(3)
O(4)	93(4)	72(3)	61(3)	7(3)	10(3)	-24(3)	C(14)	60(4)	79(6)	72(5)	33(5)	-14(4)	-9(4)
O(5)	58(2)	62(3)	44(2)	13(2)	-2(2)	-8(2)	C(15)	53(4)	89(6)	59(4)	24(4)	-15(3)	-18(4)
O(6)	55(2)	67(3)	52(3)	22(2)	-2(2)	-4(2)	C(16)	98(6)	81(6)	68(5)	16(4)	-26(4)	-32(5)
O(7)	47(2)	68(3)	53(2)	22(2)	-6(2)	-9(2)	C(17)	78(5)	63(5)	54(4)	10(4)	-1(4)	2(4)
O(8)	56(2)	75(3)	49(3)	18(2)	-11(2)	-17(2)	C(18)	94(6)	85(6)	79(6)	19(5)	3(5)	1(5)
O(9)	58(3)	71(3)	55(3)	18(2)	-4(2)	-4(2)	C(19)	74(5)	67(5)	76(6)	18(5)	3(4)	-4(4)
O(10)	58(3)	66(3)	60(3)	16(2)	-1(2)	-5(2)	C(20)	72(5)	81(6)	106(7)	34(5)	23(5)	7(4)
O(11)	58(3)	74(3)	57(3)	23(3)	-5(2)	-11(2)	C(21)	60(4)	84(6)	51(4)	14(4)	-8(3)	-15(4)
O(12)	62(3)	65(3)	61(3)	11(2)	-3(2)	-5(2)	C(22)	66(5)	92(6)	42(4)	4(4)	-4(3)	-20(4)
O(13)	47(2)	80(3)	72(3)	27(3)	-8(2)	-5(2)	C(23)	74(5)	80(6)	71(5)	20(5)	12(4)	-6(5)
O(14)	57(3)	80(3)	60(3)	22(3)	-9(2)	-21(2)	C(24)	57(4)	90(6)	81(6)	30(5)	11(4)	8(4)
O(15)	68(3)	62(3)	58(3)	7(2)	-4(2)	-15(2)	C(25)	51(4)	85(6)	80(5)	27(5)	-7(4)	-8(4)
O(16)	60(3)	65(3)	61(3)	16(2)	3(2)	2(2)	C(26)	63(4)	94(6)	72(5)	41(5)	-23(4)	-10(4)
N(1)	99(6)	90(6)	56(4)	11(4)	3(4)	-11(5)	C(27)	68(5)	86(6)	56(5)	10(4)	-9(4)	-27(5)
C(1)	64(4)	113(7)	50(4)	14(5)	-8(3)	-25(5)	C(28)	86(5)	74(5)	57(5)	6(4)	-5(4)	-24(5)
C(2)	84(6)	131(9)	61(5)	13(5)	-16(4)	-7(5)	C(29)	81(5)	61(5)	63(5)	7(4)	5(4)	-5(4)
C(3)	88(5)	81(5)	61(4)	26(4)	10(4)	16(4)	C(30)	65(4)	67(5)	78(5)	23(4)	10(4)	-2(4)
C(4)	94(7)	93(8)	67(6)	34(6)	0(5)	14(6)	C(31)	67(5)	77(5)	59(4)	25(4)	-2(4)	5(4)
C(5)	105(6)	91(6)	66(5)	36(5)	5(5)	13(5)	C(32)	77(5)	73(6)	68(5)	33(5)	-9(5)	-10(4)
C(6)	75(6)	150(11)	134(10)	67(9)	2(6)	14(6)							

**Tabelle 109.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{Cs@2.2.2-crypt})\text{Cs}][\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]_2 \cdot 2.5\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	154(1)	5679(1)	-3673(1)	29(1)	H(4A)	-4220(40)	4297(19)	-3230(18)	42(8)
Cs(2)	1834(1)	8090(1)	958(1)	28(1)	H(4B)	-3040(30)	4458(19)	-2460(20)	48(9)
Si(1)	-1795(1)	3482(1)	-4946(1)	26(1)	H(4C)	-3010(30)	5040(20)	-2869(19)	43(9)
Si(2)	1509(1)	7066(1)	-1381(1)	23(1)	H(5A)	-4290(30)	4245(17)	-5117(16)	30(7)
O(1)	-1076(2)	2913(1)	-5709(1)	29(1)	H(5B)	-3140(30)	5018(19)	-5056(18)	38(8)
O(2)	-2389(2)	4138(1)	-4154(1)	29(1)	H(6A)	-4940(30)	3770(20)	-6463(18)	43(8)
O(3)	-2469(2)	3988(1)	-5473(1)	31(1)	H(6B)	-3830(40)	4560(20)	-6380(20)	49(9)
O(4)	-2937(2)	2631(1)	-5023(1)	31(1)	H(6C)	-5250(40)	4656(19)	-6075(18)	42(8)

O(5)	-30(2)	3823(1)	-4369(1)	32(1)	H(7A)	-4560(30)	3035(18)	-4563(17)	32(7)
O(6)	1432(2)	6034(1)	-1991(1)	26(1)	H(7B)	-4600(40)	2150(20)	-4710(20)	51(9)
O(7)	1585(2)	8083(1)	-748(1)	26(1)	H(8A)	-5430(40)	1860(20)	-6050(20)	67(11)
O(8)	425(2)	7110(1)	-2161(1)	28(1)	H(8B)	-5450(50)	2770(30)	-5850(20)	76(13)
O(9)	609(2)	6806(1)	-779(1)	29(1)	H(8C)	-6570(40)	2260(20)	-5576(19)	49(9)
O(10)	3394(2)	7305(1)	-1192(1)	28(1)	H(9A)	1430(30)	3427(16)	-4995(17)	25(6)
O(11)	1556(2)	6613(1)	1322(1)	39(1)	H(9B)	2150(30)	3901(19)	-4125(18)	39(8)
O(12)	-136(2)	7743(1)	2026(1)	36(1)	H(10A)	2290(40)	2610(20)	-4370(20)	64(11)
O(13)	3438(2)	9832(1)	1686(1)	34(1)	H(10B)	450(40)	2310(20)	-4720(20)	54(10)
O(14)	5107(2)	8702(1)	1005(1)	36(1)	H(10C)	1160(40)	2830(30)	-3870(30)	73(12)
O(15)	5465(2)	7935(1)	2619(1)	37(1)	H(11A)	1540(30)	5326(16)	-1412(15)	25(6)
O(16)	3749(2)	9190(1)	3337(1)	43(1)	H(11B)	3150(30)	5841(16)	-1311(16)	29(7)
C(1)	-2007(3)	2322(2)	-6413(2)	33(1)	H(12A)	2860(40)	4450(20)	-2112(19)	47(9)
C(2)	-1715(4)	1482(2)	-6534(2)	47(1)	H(12B)	3130(40)	5020(20)	-2550(20)	47(9)
C(3)	-2164(3)	4059(2)	-3442(1)	31(1)	H(12C)	1590(40)	4498(19)	-2694(18)	39(8)
C(4)	-3173(4)	4507(2)	-2968(2)	38(1)	H(13A)	3560(30)	8814(13)	-437(14)	12(5)
C(5)	-3593(3)	4460(2)	-5364(2)	32(1)	H(13B)	2650(30)	8706(15)	-1244(16)	24(6)
C(6)	-4459(4)	4379(2)	-6136(2)	40(1)	H(14A)	1880(30)	9603(18)	134(18)	37(8)
C(7)	-4421(3)	2563(2)	-4916(2)	36(1)	H(14B)	1100(40)	9531(18)	-671(19)	43(8)
C(8)	-5571(3)	2329(2)	-5661(2)	45(1)	H(14C)	2710(30)	9975(19)	-362(17)	35(8)
C(9)	1286(3)	3518(2)	-4497(2)	36(1)	H(15A)	300(30)	8214(17)	-2102(15)	26(7)
C(10)	1311(4)	2758(2)	-4351(2)	51(1)	H(15B)	-920(30)	7864(18)	-1767(18)	41(8)
C(11)	2146(3)	5537(2)	-1687(2)	30(1)	H(16A)	-2180(40)	6960(20)	-3010(18)	43(8)
C(12)	2476(4)	4827(2)	-2324(2)	36(1)	H(16B)	-1050(30)	7338(18)	-3361(18)	39(8)
C(13)	2601(3)	8749(1)	-728(2)	28(1)	H(16C)	-2160(30)	7827(19)	-2950(18)	42(8)
C(14)	2051(4)	9533(2)	-374(2)	34(1)	H(17A)	-1074	5994	-1569	86
C(15)	-379(3)	7729(2)	-2164(2)	32(1)	H(17B)	-243	5683	-963	86
C(16)	-1522(3)	7429(2)	-2930(2)	35(1)	H(18A)	-1090(30)	4270(17)	-3170(17)	36(8)
C(17)	-624(4)	6153(2)	-1014(2)	71(1)	H(18B)	-2700(50)	5860(20)	-830(20)	70(11)
C(18)	-1745(7)	6286(3)	-625(6)	126(4)	H(18C)	-1740(40)	6770(30)	-280(20)	67(11)
C(19)	4384(3)	6990(2)	-1660(2)	38(1)	H(19A)	3840(30)	6570(20)	-2137(19)	43(8)
C(20)	5262(4)	7649(2)	-1808(2)	42(1)	H(19B)	5100(40)	6760(20)	-1380(20)	57(10)
C(21)	358(4)	6392(2)	1633(2)	43(1)	H(20A)	4630(40)	7840(20)	-2120(20)	62(11)
C(22)	212(4)	7133(2)	2290(2)	42(1)	H(20B)	6030(40)	7470(20)	-2060(20)	62(10)
C(23)	-369(3)	8438(2)	2635(2)	39(1)	H(20C)	5770(40)	8090(20)	-1320(20)	61(10)
C(24)	-308(3)	9153(2)	2410(2)	38(1)	H(21A)	-550(40)	6199(19)	1250(19)	42(8)
C(25)	1139(3)	10078(2)	2031(2)	37(1)	H(21B)	600(40)	6000(20)	1850(20)	54(10)
C(26)	2648(3)	10460(2)	1975(2)	38(1)	H(22A)	-610(40)	6972(19)	2516(18)	46(9)
C(27)	4844(3)	10091(2)	1548(2)	38(1)	H(22B)	1090(40)	7329(18)	2677(19)	40(8)
C(28)	5818(3)	9492(2)	1579(2)	37(1)	H(23A)	330(30)	8552(17)	3090(17)	30(7)
C(29)	6061(3)	8128(2)	965(2)	39(1)	H(23B)	-1340(40)	8304(18)	2746(18)	43(8)
C(30)	5158(3)	7267(2)	497(2)	38(1)	H(24A)	-830(30)	9508(18)	2689(18)	39(8)
C(31)	3161(3)	6227(2)	451(2)	37(1)	H(24B)	-790(30)	9017(18)	1930(19)	35(8)
C(32)	2128(4)	5946(2)	873(2)	39(1)	H(25A)	620(30)	10500(20)	2231(18)	45(8)
C(33)	5422(4)	6753(2)	1505(2)	39(1)	H(25B)	530(40)	9750(20)	1480(20)	48(9)
C(34)	5159(4)	7065(2)	2312(2)	38(1)	H(26A)	2460(40)	10750(20)	1640(20)	51(9)
C(35)	5359(4)	8260(2)	3404(2)	46(1)	H(26B)	3220(40)	10850(20)	2440(20)	46(9)

C(36)	5265(4)	9144(2)	3641(2)	46(1)	H(27A)	5360(30)	10624(19)	1927(18)	38(8)
C(37)	3634(4)	10008(2)	3477(2)	42(1)	H(27B)	4690(30)	10115(19)	1050(20)	41(8)
C(38)	2008(3)	10040(2)	3285(2)	40(1)	H(28A)	6030(30)	9455(17)	2068(18)	32(7)
N(1)	-2285(4)	1119(2)	-4669(2)	68(1)	H(28B)	6780(40)	9688(19)	1494(18)	43(8)
N(2)	-1063(3)	8500(2)	-52(2)	40(1)	H(29A)	6480(30)	8191(17)	1498(18)	31(7)
N(3)	823(12)	518(7)	-4710(7)	172(8)	H(29B)	6800(30)	8241(18)	745(17)	36(8)
N(4)	1211(2)	9565(1)	2471(1)	31(1)	H(30A)	4510(30)	7280(17)	84(17)	31(7)
N(5)	4368(2)	6934(1)	948(1)	32(1)	H(30B)	5830(30)	6929(19)	330(17)	41(8)
H(1A)	-2531	1170	-4216	102	H(31A)	3580(30)	5760(18)	168(17)	33(7)
H(1B)	-3023	748	-5071	102	H(31B)	2630(30)	6390(16)	95(17)	28(7)
H(1C)	-2185	1609	-4706	102	H(32A)	2630(30)	5723(15)	1204(15)	21(6)
H(1D)	-3030(30)	2339(16)	-6414(16)	32(7)	H(32B)	1320(40)	5520(20)	511(19)	48(9)
H(1E)	-1780(30)	2477(17)	-6812(18)	34(8)	H(33A)	6470(30)	7005(17)	1540(16)	33(7)
H(2A)	-1190(40)	8930(30)	-110(20)	65(12)	H(33B)	5370(40)	6180(20)	1352(19)	49(9)
H(2B)	-1940(50)	8140(20)	-330(20)	58(11)	H(34A)	5900(30)	6902(17)	2614(17)	34(7)
H(2C)	-420(40)	8330(20)	-320(20)	60(11)	H(34B)	4150(30)	6874(17)	2314(16)	29(7)
H(2D)	-2260(40)	1090(20)	-7050(20)	61(10)	H(35A)	6240(40)	8237(18)	3707(18)	39(8)
H(2E)	-610(40)	1500(20)	-6460(20)	58(10)	H(35B)	4420(40)	7950(20)	3450(20)	56(10)
H(2F)	-1930(40)	1300(20)	-6140(20)	51(10)	H(36A)	4740(30)	9525(18)	3910(17)	33(7)
H(3A)	1338	734	-4977	259	H(36B)	6080(40)	9390(20)	3470(20)	65(11)
H(3B)	632	-36	-4946	259	H(37A)	4090(30)	10363(18)	4042(18)	40(8)
H(3C)	1382	684	-4219	259	H(37C)	4300(40)	10213(19)	3147(19)	47(9)
H(3D)	-1920(40)	6420(20)	-1055(18)	28(10)	H(38A)	1510(30)	9830(17)	3596(17)	30(7)
H(3E)	-2350(30)	3480(20)	-3508(18)	39(8)	H(38B)	1920(40)	10630(20)	3439(19)	49(9)

Tabelle 110. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
 $[(\text{Cs}@2.2.2\text{-crypt})\text{Cs}][\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5]_2 \cdot 2.5\text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	37(1)	25(1)	21(1)	5(1)	8(1)	7(1)	C(13)	35(2)	23(1)	27(1)	8(1)	9(1)	5(1)
Cs(2)	35(1)	22(1)	26(1)	9(1)	9(1)	5(1)	C(14)	46(2)	22(1)	35(2)	12(1)	13(1)	8(1)
Si(1)	29(1)	25(1)	23(1)	8(1)	7(1)	9(1)	C(15)	34(1)	31(1)	28(1)	7(1)	6(1)	15(1)
Si(2)	28(1)	22(1)	19(1)	7(1)	7(1)	6(1)	C(16)	33(1)	36(1)	32(1)	9(1)	5(1)	13(1)
O(1)	30(1)	28(1)	25(1)	5(1)	7(1)	8(1)	C(17)	69(2)	52(2)	58(2)	-13(2)	37(2)	-29(2)
O(2)	33(1)	31(1)	23(1)	10(1)	8(1)	11(1)	C(18)	81(4)	46(2)	207(8)	-19(4)	100(5)	-13(2)
O(3)	38(1)	38(1)	28(1)	17(1)	15(1)	19(1)	C(19)	38(2)	32(1)	49(2)	16(1)	22(1)	14(1)
O(4)	35(1)	30(1)	28(1)	11(1)	8(1)	5(1)	C(20)	38(2)	43(2)	48(2)	16(2)	19(1)	6(1)
O(5)	31(1)	29(1)	30(1)	6(1)	7(1)	10(1)	C(21)	46(2)	35(2)	50(2)	25(2)	6(1)	-2(1)
O(6)	36(1)	22(1)	21(1)	7(1)	7(1)	9(1)	C(22)	46(2)	44(2)	43(2)	26(2)	13(1)	5(1)
O(7)	30(1)	21(1)	23(1)	6(1)	8(1)	5(1)	C(23)	34(2)	46(2)	37(2)	15(1)	13(1)	6(1)
O(8)	36(1)	27(1)	20(1)	8(1)	7(1)	13(1)	C(24)	34(2)	43(2)	39(2)	16(1)	12(1)	14(1)
O(9)	37(1)	24(1)	23(1)	6(1)	11(1)	1(1)	C(25)	43(2)	29(1)	37(2)	12(1)	8(1)	15(1)
O(10)	29(1)	26(1)	29(1)	9(1)	9(1)	8(1)	C(26)	47(2)	24(1)	37(2)	9(1)	4(1)	6(1)
O(11)	48(1)	26(1)	44(1)	15(1)	13(1)	4(1)	C(27)	34(2)	35(1)	45(2)	20(1)	3(1)	-3(1)
O(12)	38(1)	35(1)	37(1)	18(1)	9(1)	4(1)	C(28)	32(2)	42(2)	38(2)	21(1)	4(1)	0(1)
O(13)	36(1)	24(1)	41(1)	12(1)	11(1)	3(1)	C(29)	33(2)	56(2)	37(2)	23(1)	15(1)	16(1)
O(14)	32(1)	39(1)	33(1)	14(1)	5(1)	8(1)	C(30)	42(2)	49(2)	28(1)	15(1)	14(1)	23(1)

O(15)	48(1)	37(1)	28(1)	14(1)	11(1)	13(1)	C(31)	52(2)	28(1)	27(1)	8(1)	2(1)	15(1)
O(16)	42(1)	37(1)	42(1)	10(1)	4(1)	10(1)	C(32)	55(2)	22(1)	35(2)	11(1)	-1(1)	8(1)
C(1)	33(2)	38(1)	26(1)	8(1)	7(1)	6(1)	C(33)	48(2)	37(2)	33(1)	14(1)	5(1)	20(1)
C(2)	64(2)	32(2)	33(2)	4(1)	8(2)	2(1)	C(34)	44(2)	38(1)	33(1)	16(1)	3(1)	13(1)
C(3)	36(2)	34(1)	23(1)	11(1)	6(1)	9(1)	C(35)	59(2)	50(2)	31(2)	15(1)	10(1)	24(2)
C(4)	49(2)	40(2)	25(1)	13(1)	11(1)	14(1)	C(36)	52(2)	49(2)	34(2)	13(1)	5(1)	18(2)
C(5)	39(1)	34(1)	28(1)	14(1)	11(1)	17(1)	C(37)	50(2)	34(1)	33(2)	7(1)	2(1)	8(1)
C(6)	43(2)	48(2)	34(2)	19(1)	12(1)	21(1)	C(38)	46(2)	35(1)	31(1)	9(1)	6(1)	5(1)
C(7)	35(2)	40(2)	31(1)	13(1)	10(1)	3(1)	N(1)	104(3)	57(2)	63(2)	36(2)	34(2)	31(2)
C(8)	34(2)	52(2)	38(2)	13(2)	4(1)	0(1)	N(2)	46(2)	43(1)	38(1)	18(1)	20(1)	19(1)
C(9)	28(1)	42(2)	31(1)	7(1)	6(1)	10(1)	N(3)	203(14)	206(13)	146(11)	57(9)	73(9)	173(12)
C(10)	55(2)	63(2)	49(2)	28(2)	19(2)	34(2)	N(4)	31(1)	28(1)	29(1)	8(1)	5(1)	7(1)
C(11)	41(2)	26(1)	25(1)	12(1)	7(1)	6(1)	N(5)	40(1)	32(1)	26(1)	11(1)	6(1)	14(1)
C(12)	45(2)	28(1)	34(1)	12(1)	5(1)	13(1)							

(Rb@18-Krone-6)[HNSi(OCH₂CH₃)₃] · HOCH₂CH₃**Tabelle 111.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (Rb@18-Krone-6)[HNSi(OCH₂CH₃)₃] · HOCH₂CH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	3050(1)	9431(1)	604(1)	37(1)	H(2B3)	1131	10492	2612	88
Si(1)	5659(2)	10815(1)	1829(1)	38(1)	H(3A)	7090(100)	12870(60)	1580(30)	80(20)
O(1)	4319(5)	11446(3)	2170(2)	49(1)	H(3B)	7240(60)	12130(40)	1180(20)	40(15)
O(2)	7234(4)	11510(3)	1866(1)	45(1)	H(4A)	9480(70)	13160(50)	1310(20)	48(17)
O(3)	6117(4)	9882(3)	2225(1)	42(1)	H(4B)	9430(90)	12890(50)	1910(30)	80(20)
O(4)	4948(5)	11238(3)	231(2)	52(1)	H(4C)	9840(80)	12020(60)	1400(30)	80(20)
O(5)	1885(5)	8478(3)	1590(1)	45(1)	H(5A)	5786	10294	3013	83
O(6)	4576(4)	7622(3)	1083(1)	39(1)	H(5B)	7562	10405	2804	83
O(7)	5585(4)	8452(3)	30(2)	42(1)	H(6A)	5780(100)	8840(50)	3040(30)	70(20)
O(8)	3273(4)	9303(3)	-679(1)	42(1)	H(6B)	7360(70)	9090(50)	3450(30)	70(20)
O(9)	540(4)	10082(3)	-148(1)	43(1)	H(6C)	7880(120)	8780(60)	2890(30)	110(30)
O(10)	-452(4)	9263(3)	886(1)	44(1)	H(7A)	4880(70)	12650(50)	400(20)	54(19)
C(1)	2702(7)	11188(7)	2162(3)	76(2)	H(7B)	4090(80)	12270(50)	-230(30)	80(20)
C(2A)	1770(30)	11270(40)	2654(7)	74(10)	H(8A)	2230(70)	12870(40)	600(20)	55(15)
C(2B)	2260(20)	10625(18)	2628(4)	59(5)	H(8B)	2170(70)	11780(40)	420(20)	38(15)
C(3)	7477(7)	12314(6)	1506(3)	47(2)	H(8C)	3220(80)	12060(40)	1000(30)	64(18)
C(4)	9188(8)	12597(6)	1529(3)	48(2)	H(9A)	2540(70)	7670(50)	2180(30)	70(20)
C(5)	6625(10)	9979(5)	2791(2)	69(2)	H(9B)	2260(60)	7050(40)	1680(20)	42(15)
C(6)	7011(13)	9027(6)	3041(3)	72(2)	H(10A)	4970(70)	7160(40)	1850(20)	51(17)
C(7)	4298(9)	12179(5)	238(3)	52(2)	H(10B)	4760(60)	8430(40)	1750(20)	36(15)
C(8)	2817(8)	12242(5)	590(4)	61(2)	H(11A)	6740(70)	7350(40)	1100(20)	43(15)
C(9)	2692(7)	7685(5)	1822(2)	45(1)	H(11B)	6570(80)	8420(50)	1040(30)	68(19)
C(10)	4429(8)	7770(5)	1676(2)	46(1)	H(12A)	5840(60)	7060(40)	142(19)	27(12)
C(11)	6183(7)	7755(5)	911(3)	44(1)	H(12B)	7550(70)	7700(40)	170(20)	58(17)
C(12)	6298(8)	7637(5)	292(2)	42(1)	H(13A)	6820(80)	8260(40)	-640(30)	64(16)

C(13)	5642(7)	8417(4)	-560(2)	43(1)	H(13B)	5140(60)	7830(40)	-680(20)	49(16)
C(14)	4932(6)	9322(5)	-788(2)	45(1)	H(14A)	5040(70)	9430(50)	-1170(30)	69(18)
C(15)	2523(7)	10182(4)	-849(2)	48(2)	H(14B)	5300(60)	9890(40)	-580(20)	39(13)
C(16)	770(7)	10082(5)	-745(2)	46(1)	H(15A)	2820(60)	10810(40)	-580(20)	50(14)
C(17)	-1079(7)	9969(5)	0(3)	46(1)	H(15B)	2640(80)	10250(50)	-1240(30)	90(20)
C(18)	-1223(7)	10058(4)	618(3)	47(1)	H(16A)	270(60)	9400(50)	-900(20)	47(14)
C(19)	-524(7)	9336(6)	1478(2)	47(1)	H(16B)	350(60)	10720(40)	-920(20)	44(14)
C(20)	244(7)	8482(5)	1741(2)	48(2)	H(17A)	-1720(60)	10530(50)	-205(19)	52(14)
N(1)	5158(4)	10465(3)	1235(1)	28(1)	H(17B)	-1340(70)	9380(50)	-80(20)	58(19)
H(1A)	2637	10503	2036	91	H(18A)	-2380(60)	10110(40)	740(20)	40(15)
H(1B)	2193	11588	1869	91	H(18B)	-980(60)	10660(50)	800(20)	44(15)
H(1C)	5853	10703	999	34	H(19A)	-1700(70)	9310(40)	1578(18)	45(13)
H(2A1)	927	10786	2643	111	H(19B)	-190(60)	9840(40)	1550(20)	27(15)
H(2A2)	1312	11925	2672	111	H(20A)	-190(60)	7850(40)	1630(20)	33(14)
H(2A3)	2426	11161	2984	111	H(20B)	110(70)	8470(40)	2170(30)	54(16)
H(2B1)	2502	10982	2973	88	H(21)	5140	11076	610	150(40)
H(2B2)	2840	10009	2625	88					

Tabelle 112. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
(Rb@18-Krone-6)[HNSi(OCH₂CH₃)₃] · HOCH₂CH₃.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	37(1)	38(1)	37(1)	0(1)	-2(1)	1(1)	C(5)	94(6)	72(5)	42(3)	1(3)	-15(3)	14(4)
Si(1)	38(1)	41(1)	37(1)	-3(1)	-2(1)	1(1)	C(6)	80(5)	88(5)	49(4)	16(3)	7(4)	33(5)
O(1)	46(2)	57(3)	44(2)	-6(2)	2(2)	6(2)	C(7)	60(4)	40(4)	56(4)	-5(3)	1(3)	-3(3)
O(2)	36(2)	52(2)	47(2)	2(2)	-7(2)	-5(2)	C(8)	57(4)	49(4)	75(4)	6(4)	-1(4)	-1(4)
O(3)	49(2)	43(2)	35(2)	-4(2)	-3(2)	2(2)	C(9)	55(4)	45(4)	34(3)	9(2)	4(2)	0(3)
O(4)	64(3)	47(2)	44(2)	-1(2)	-1(2)	-3(2)	C(10)	48(3)	49(4)	41(3)	1(3)	-8(3)	0(3)
O(5)	40(2)	53(2)	42(2)	8(2)	2(2)	1(2)	C(11)	37(3)	46(4)	50(3)	0(3)	-9(3)	1(3)
O(6)	34(2)	48(2)	36(2)	-2(2)	1(2)	2(2)	C(12)	48(3)	34(3)	45(3)	2(3)	-1(3)	2(3)
O(7)	43(2)	41(2)	42(2)	-2(2)	-3(2)	0(2)	C(13)	43(3)	50(3)	37(3)	-6(3)	3(3)	-5(3)
O(8)	41(2)	43(2)	42(2)	6(2)	-2(2)	-5(2)	C(14)	47(3)	52(4)	35(3)	-1(3)	1(2)	-10(3)
O(9)	38(2)	49(2)	43(2)	-1(2)	-6(2)	-2(2)	C(15)	62(4)	39(3)	42(3)	7(3)	-7(2)	-4(3)
O(10)	43(2)	45(2)	44(2)	-3(2)	1(2)	4(2)	C(16)	57(4)	49(4)	32(3)	5(2)	-8(2)	-2(3)
C(1)	34(4)	130(7)	64(4)	-1(4)	2(3)	0(4)	C(17)	39(3)	42(4)	58(3)	4(3)	-8(3)	0(3)
C(2A)	47(11)	120(30)	52(9)	2(12)	-5(8)	13(14)	C(18)	47(3)	41(3)	54(3)	-2(3)	3(3)	6(3)
C(2B)	59(9)	73(11)	44(5)	9(7)	3(4)	-20(8)	C(19)	46(3)	48(4)	47(3)	-16(3)	4(2)	-3(3)
C(3)	40(3)	49(4)	51(4)	6(3)	-8(2)	-4(3)	C(20)	42(3)	57(4)	44(3)	-2(3)	9(3)	-4(3)
C(4)	41(3)	54(4)	49(3)	0(3)	-2(3)	-4(3)	N(1)	30(2)	32(2)	23(2)	-3(2)	2(1)	-6(2)

$$\text{Na}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 1.5\text{NH}_3$$

Tabelle 113. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Na}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 1.5\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Na(1)	1812(1)	4611(1)	1521(1)	44(1)	H(8C)	244	6082	627	133
Na(2)	1201(1)	2897(2)	1592(1)	52(1)	H(9A)	131	6254	1220	152
Na(3)	1061(1)	-718(2)	-613(1)	57(1)	H(9B)	414	6041	1584	152
Na(4)	923(1)	-1322(2)	-1524(1)	55(1)	H(9C)	263	5092	1321	152
Si(1)	1176(1)	5652(1)	1619(1)	42(1)	H(9D)	1030(14)	2060(50)	-968(15)	70(20)
Si(2)	1427(1)	4209(1)	2273(1)	42(1)	H(9E)	1144(15)	1170(50)	-1003(15)	80(20)
Si(3)	1322(1)	2858(1)	790(1)	42(1)	H(10)	1713	4223	2765	76
Si(4)	1871(1)	2145(1)	1447(1)	39(1)	H(11A)	1124(15)	-3130(60)	-352(18)	90(20)
Si(5)	333(1)	-1216(1)	-1170(1)	53(1)	H(11B)	948(18)	-2770(70)	-670(20)	120(30)
Si(6)	601(1)	1034(1)	-1148(1)	53(1)	H(11C)	2312	5247	2965	107
Si(7)	1643(1)	-813(1)	-1082(1)	57(1)	H(11D)	2280	4012	2902	107
Si(8)	1438(1)	-2673(1)	-712(1)	69(1)	H(11E)	2304	4488	3287	107
O(1)	1442(1)	6083(3)	1421(1)	58(1)	H(12A)	1841	5581	3357	143
O(2)	1060(1)	6662(3)	1808(1)	60(1)	H(12B)	1513	5632	3035	143
O(3)	847(1)	5329(3)	1297(1)	63(1)	H(12C)	1823	6271	3010	143
O(4)	1743(1)	4833(3)	2537(1)	49(1)	H(12D)	478	164	-1992	163
O(5)	1146(1)	4330(3)	2481(1)	49(1)	H(12E)	409	-849	-2185	163
O(6)	1526(1)	3403(3)	539(1)	53(1)	H(12F)	688	-204	-2207	163
O(7)	1196(1)	1749(2)	571(1)	45(1)	H(13)	958	4498	2193	80
O(8)	2036(1)	1238(2)	1259(1)	49(1)	H(13B)	1234(19)	1120(70)	-350(20)	130(30)
O(9)	1820(1)	1538(2)	1799(1)	47(1)	H(13C)	1490(20)	470(70)	-110(20)	130(30)
O(10)	2145(1)	3044(2)	1634(1)	45(1)	H(13D)	1305(17)	700(60)	70(20)	110(20)
O(11)	421(1)	-1993(3)	-1467(1)	76(1)	H(14A)	1261(18)	-3350(70)	-1540(20)	130(30)
O(12)	376(1)	-2007(3)	-825(1)	58(1)	H(14B)	1317(16)	-2500(60)	-1779(17)	90(20)
O(13)	-59(1)	-983(3)	-1295(1)	65(1)	H(14C)	1164(16)	-3210(60)	-1875(18)	70(30)
O(14)	377(1)	1763(3)	-968(1)	57(1)	H(14D)	399	4945	2373	153
O(15)	462(1)	1391(3)	-1577(1)	72(1)	H(14E)	719	5630	2523	153
O(16)	1717(1)	244(4)	-831(2)	113(2)	H(14F)	661	4631	2742	153
O(17)	1421(1)	-411(4)	-1475(1)	94(2)	H(15A)	740	2848	2527	131
O(18)	2000(1)	-1134(4)	-1094(1)	92(1)	H(15B)	818	2711	2153	131
O(19)	1441(1)	-3661(4)	-979(1)	107(2)	H(15C)	466	3073	2158	131
O(20)	1762(1)	-2889(5)	-366(1)	117(2)	H(16)	1324	3031	287	77
C(1)	1404(1)	7030(4)	1207(1)	65(1)	H(17A)	1419	5154	153	118
C(2)	1720(2)	7604(5)	1326(2)	75(2)	H(17B)	1082	4721	181	118
C(3)	1315(2)	6729(6)	814(2)	93(2)	H(17C)	1159	4697	-195	118
C(4)	1165(1)	6978(4)	2179(1)	48(1)	H(18A)	1595	3403	-261	141
C(5)	1500(1)	7428(5)	2273(2)	67(1)	H(18B)	1768	2673	73	141
C(6)	919(1)	7745(5)	2231(1)	68(1)	H(18C)	1838	3901	92	141
C(7)	566(1)	5996(5)	1141(2)	72(2)	H(19)	1102	1633	821	58
C(8)	436(2)	5669(6)	745(2)	89(2)	H(20A)	674	808	204	94
C(9)	323(2)	5832(7)	1333(2)	101(2)	H(20B)	564	1683	435	94

C(10)	1857(1)	4693(5)	2922(1)	64(1)	H(20C)	534	473	523	94
C(11)	2220(1)	4602(5)	3028(1)	71(2)	H(21A)	1038	-527	852	100
C(12)	1749(2)	5627(7)	3097(2)	96(2)	H(21B)	1382	26	925	100
C(13)	802(1)	4243(5)	2299(1)	67(2)	H(21C)	1180	-296	526	100
C(14)	630(2)	4922(6)	2502(2)	102(2)	H(22)	1900	1477	983	89
C(15)	697(1)	3121(6)	2283(2)	87(2)	H(23A)	2529	1672	1014	188
C(16)	1399(1)	3538(4)	152(1)	64(1)	H(23B)	2279	2624	942	188
C(17)	1251(2)	4625(5)	65(2)	79(2)	H(23C)	2316	1936	614	188
C(18)	1674(2)	3364(6)	1(2)	94(2)	H(24A)	2085	58	554	187
C(19)	1003(1)	1017(4)	704(1)	48(1)	H(24B)	1952	-308	876	187
C(20)	664(1)	993(5)	443(1)	63(1)	H(24C)	2330	-125	946	187
C(21)	1165(1)	-37(4)	756(2)	67(1)	H(25)	1846	701	1656	63
C(22)	2076(1)	1243(5)	904(2)	74(2)	H(26A)	1348	-446	1782	102
C(23)	2318(2)	1920(7)	866(2)	125(3)	H(26B)	1278	580	1538	102
C(24)	2114(2)	119(7)	812(2)	125(3)	H(26C)	1334	671	1960	102
C(25)	1756(1)	435(4)	1832(1)	52(1)	H(27A)	1890	509	2381	96
C(26)	1397(1)	298(5)	1773(2)	68(2)	H(27B)	2183	224	2228	96
C(27)	1954(1)	102(4)	2201(1)	64(1)	H(27C)	1919	-642	2234	96
C(28)	2463(1)	2773(4)	1876(1)	57(1)	H(28)	2329	2301	1710	68
C(29)	2454(1)	2890(5)	2257(1)	69(2)	H(29A)	2667	2723	2422	103
C(30)	2706(1)	3482(5)	1786(2)	72(2)	H(29B)	2293	2412	2300	103
C(31)	260(2)	-3019(9)	-1582(2)	125(4)	H(29C)	2397	3610	2297	103
C(32)	217(2)	-3032(10)	-1995(2)	177(6)	H(30A)	2644	4211	1803	108
C(33)	456(2)	-3883(8)	-1374(3)	154(5)	H(30B)	2713	3336	1542	108
C(34)	229(1)	-1893(5)	-536(1)	66(1)	H(30C)	2920	3358	1956	108
C(35)	463(2)	-1329(6)	-229(2)	85(2)	H(31)	166	-2494	-1472	149
C(36)	145(2)	-2973(6)	-441(2)	95(2)	H(32A)	428	-2938	-2036	266
C(37)	-215(1)	-76(5)	-1501(1)	72(2)	H(32B)	73	-2464	-2112	266
C(38)	-319(2)	-339(8)	-1892(2)	115(3)	H(32C)	125	-3702	-2096	266
C(39)	-501(1)	213(6)	-1369(2)	85(2)	H(33A)	358	-4553	-1467	231
C(40)	417(1)	1807(4)	-588(1)	60(1)	H(33B)	465	-3818	-1121	231
C(41)	510(1)	2903(5)	-459(2)	85(2)	H(33C)	675	-3848	-1396	231
C(42)	106(1)	1453(6)	-526(1)	77(2)	H(34)	143	-1595	-767	79
C(43)	381(2)	2523(8)	-1679(2)	141(4)	H(35A)	361	-1195	-40	127
C(44)	615(3)	2926(11)	-1839(4)	230(8)	H(35B)	525	-664	-314	127
C(45)	65(3)	2481(12)	-1937(5)	289(11)	H(35C)	656	-1760	-132	127
C(46)	2006(2)	792(9)	-723(3)	143(4)	H(36A)	341	-3398	-365	142
C(47)	1920(3)	1936(9)	-739(3)	154(4)	H(36B)	-8	-3293	-650	142
C(48)	2215(3)	523(9)	-387(4)	199(7)	H(36C)	48	-2930	-244	142
C(49)	1530(2)	314(6)	-1715(2)	89(2)	H(37)	3	-87	-1354	86
C(50)	1368(2)	1332(7)	-1714(2)	116(3)	H(38A)	-470	-928	-1935	173
C(51)	1436(2)	-186(8)	-2086(2)	126(3)	H(38B)	-130	-528	-1967	173
C(52)	2082(1)	-2025(6)	-1270(2)	83(2)	H(38C)	-426	267	-2030	173
C(53)	2226(2)	-1736(6)	-1564(3)	132(3)	H(39A)	-601	853	-1489	127
C(54)	2315(2)	-2636(9)	-1011(3)	155(4)	H(39B)	-426	327	-1110	127
C(55)	1537(3)	-4707(7)	-825(2)	118(3)	H(39C)	-659	-355	-1424	127
C(56)	1881(3)	-4942(8)	-806(3)	157(4)	H(40)	541	1383	-697	72

C(57)	1307(3)	-5389(9)	-1060(3)	157(4)	H(41A)	341	3388	-588	128
C(58)	1868(4)	-2464(19)	-48(5)	248(12)	H(41B)	714	3089	-503	128
C(59)	2147(5)	-3520(13)	94(6)	365(17)	H(41C)	535	2945	-201	128
C(60)	1827(5)	-2200(30)	177(6)	299(17)	H(42A)	131	1450	-268	115
N(1)	1342(1)	4635(3)	1856(1)	40(1)	H(42B)	53	748	-622	115
N(2)	1493(1)	2876(3)	2276(1)	53(1)	H(42C)	-68	1933	-647	115
N(3)	1548(1)	2778(3)	1210(1)	41(1)	H(43)	428	2310	-1436	169
N(4)	969(1)	3512(4)	772(1)	51(1)	H(44A)	578	2624	-2078	344
N(5)	2053(1)	4879(5)	1019(1)	64(1)	H(44B)	832	2741	-1689	344
N(6)	2153(1)	5650(4)	2037(1)	55(1)	H(44C)	595	3687	-1858	344
N(7)	620(1)	2713(5)	1343(2)	68(1)	H(45A)	34	1800	-2057	434
N(8)	592(1)	-247(3)	-1101(1)	49(1)	H(45B)	46	3034	-2116	434
N(9)	992(1)	1461(5)	-949(1)	63(1)	H(45C)	-100	2582	-1814	434
N(10)	1410(1)	-1570(3)	-933(1)	55(1)	H(46)	1929	315	-915	172
N(11)	1117(2)	-2722(4)	-530(1)	73(1)	H(47A)	1785	2074	-582	231
N(12)	568(1)	-407(6)	-2063(1)	109(2)	H(47B)	1801	2125	-986	231
N(13)	1306(1)	561(5)	-149(2)	70(1)	H(47C)	2118	2354	-661	231
N(14)	1179(2)	-2852(6)	-1758(2)	75(2)	H(48A)	2408	962	-334	299
H(1)	1275	6876	1360	78	H(48B)	2277	-212	-388	299
H(2A)	1445(11)	2520(40)	2426(12)	48(14)	H(48C)	2106	631	-203	299
H(2B)	1670(15)	2670(50)	2190(16)	89(19)	H(49)	1675	8	-1508	106
H(2C)	1893	7149	1298	113	H(50A)	1424	1805	-1885	174
H(2D)	1766	7805	1578	113	H(50B)	1440	1635	-1473	174
H(2E)	1708	8231	1179	113	H(50C)	1134	1229	-1785	174
H(3A)	1271	7360	666	139	H(51A)	1208	-379	-2155	189
H(3B)	1123	6285	753	139	H(51B)	1568	-811	-2080	189
H(3C)	1495	6346	768	139	H(51C)	1474	313	-2260	189
H(4)	1114	6284	2096	58	H(52)	1873	-1837	-1259	99
H(4B)	980(14)	4060(50)	860(16)	80(20)	H(53A)	2412	-1276	-1467	199
H(4C)	844(13)	3560(40)	566(15)	66(16)	H(53B)	2064	-1374	-1756	199
H(5A)	2100(20)	5480(80)	840(20)	160(30)	H(53C)	2296	-2370	-1660	199
H(5B)	2207(14)	4570(50)	1063(14)	60(19)	H(54A)	2221	-3311	-981	232
H(5C)	1921(17)	4510(60)	840(20)	110(20)	H(54B)	2380	-2265	-781	232
H(5D)	1502	8023	2116	100	H(54C)	2505	-2747	-1094	232
H(5E)	1650	6893	2241	100	H(55)	1478	-4158	-694	142
H(5F)	1565	7662	2523	100	H(56A)	1927	-5680	-745	236
H(6A)	2352(14)	5710(40)	2135(14)	64(16)	H(56B)	2026	-4505	-621	236
H(6B)	2097(14)	6350(60)	1976(16)	90(20)	H(56C)	1915	-4796	-1038	236
H(6C)	2030(13)	5450(50)	2206(15)	78(17)	H(57A)	1305	-5265	-1308	236
H(6D)	971	7930	2486	102	H(57B)	1092	-5250	-1037	236
H(6E)	704	7429	2152	102	H(57C)	1366	-6116	-996	236
H(6F)	922	8376	2090	102	H(58)	2091	-2350	-13	297
H(7)	776	6269	1248	86	H(59A)	2366	-3270	120	547
H(7B)	648(14)	2810(50)	1164(16)	70(20)	H(59B)	2093	-4079	-85	547
H(7C)	559(18)	3450(70)	1410(20)	130(30)	H(59C)	2135	-3788	325	547
H(7D)	430(20)	2120(70)	1350(20)	150(30)	H(60A)	1993	-1691	293	448
H(8A)	380	4926	731	133	H(60B)	1833	-2786	340	448

H(8B)	602	5792	626	133	H(60C)	1614	−1867	116	448
-------	-----	------	-----	-----	--------	------	-------	-----	-----

Tabelle 114. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Na}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 1.5\text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Na(1)	46(1)	35(1)	52(1)	2(1)	14(1)	0(1)	C(22)	89(4)	66(4)	86(4)	18(3)	55(3)	36(3)
Na(2)	54(1)	47(1)	62(1)	−12(1)	29(1)	−12(1)	C(23)	146(7)	121(8)	140(7)	−30(5)	89(6)	−45(6)
Na(3)	54(1)	69(1)	46(1)	−8(1)	11(1)	13(1)	C(24)	165(8)	108(7)	136(7)	−50(5)	97(6)	−17(6)
Na(4)	40(1)	78(2)	48(1)	−5(1)	16(1)	2(1)	C(25)	56(3)	39(3)	60(3)	15(2)	15(2)	−6(2)
Si(1)	47(1)	36(1)	42(1)	0(1)	12(1)	5(1)	C(26)	53(3)	55(4)	83(3)	18(3)	0(2)	−8(2)
Si(2)	45(1)	38(1)	44(1)	5(1)	14(1)	−3(1)	C(27)	47(2)	59(4)	77(3)	21(3)	3(2)	−4(2)
Si(3)	43(1)	39(1)	41(1)	−2(1)	11(1)	1(1)	C(28)	34(2)	56(3)	71(3)	4(2)	0(2)	−3(2)
Si(4)	38(1)	33(1)	47(1)	1(1)	13(1)	0(1)	C(29)	61(3)	62(4)	68(3)	13(3)	−5(2)	−3(3)
Si(5)	38(1)	73(1)	49(1)	−13(1)	15(1)	−3(1)	C(30)	39(2)	65(4)	104(4)	11(3)	11(2)	−5(2)
Si(6)	46(1)	63(1)	51(1)	11(1)	18(1)	10(1)	C(31)	63(4)	175(9)	156(7)	−124(7)	64(4)	−57(5)
Si(7)	45(1)	55(1)	71(1)	−5(1)	17(1)	4(1)	C(32)	68(4)	325(15)	153(7)	−182(9)	57(4)	−63(6)
Si(8)	92(1)	70(1)	53(1)	20(1)	33(1)	32(1)	C(33)	125(7)	112(9)	254(13)	−98(9)	101(8)	−43(6)
O(1)	72(2)	39(2)	71(2)	20(2)	36(2)	18(2)	C(34)	74(3)	69(4)	68(3)	−1(3)	40(3)	−11(3)
O(2)	83(2)	49(2)	43(2)	−6(1)	10(2)	21(2)	C(35)	99(4)	97(5)	73(3)	−26(3)	48(3)	−26(4)
O(3)	56(2)	42(2)	74(2)	−4(2)	−8(2)	12(2)	C(36)	113(5)	79(5)	98(5)	5(4)	40(4)	−29(4)
O(4)	51(2)	54(2)	42(2)	8(1)	12(1)	−10(1)	C(37)	39(2)	117(5)	57(3)	4(3)	12(2)	8(3)
O(5)	50(2)	49(2)	49(2)	6(1)	17(1)	−3(1)	C(38)	108(5)	178(9)	59(3)	0(4)	24(3)	64(5)
O(6)	62(2)	53(2)	44(2)	0(1)	15(1)	−8(2)	C(39)	56(3)	125(6)	73(3)	−13(3)	17(3)	12(3)
O(7)	50(2)	42(2)	44(1)	−7(1)	16(1)	−4(1)	C(40)	50(2)	73(4)	59(3)	−9(2)	18(2)	12(2)
O(8)	53(2)	45(2)	52(2)	2(1)	20(1)	8(1)	C(41)	67(3)	85(5)	87(4)	−14(3)	−3(3)	6(3)
O(9)	59(2)	32(2)	52(2)	3(1)	20(1)	−6(1)	C(42)	51(3)	115(6)	67(3)	−12(3)	22(2)	10(3)
O(10)	35(1)	36(2)	57(2)	8(1)	2(1)	0(1)	C(43)	176(8)	188(10)	88(5)	90(6)	86(5)	126(8)
O(11)	46(2)	114(4)	74(2)	−48(2)	28(2)	−27(2)	C(44)	249(15)	148(13)	286(17)	148(12)	71(13)	60(10)
O(12)	56(2)	59(2)	67(2)	−7(2)	30(2)	1(2)	C(45)	146(10)	216(16)	400(20)	170(16)	−85(12)	21(10)
O(13)	38(2)	92(3)	66(2)	1(2)	17(1)	−2(2)	C(46)	74(4)	153(9)	204(10)	−130(8)	44(5)	−29(5)
O(14)	50(2)	68(2)	50(2)	8(2)	10(1)	15(2)	C(47)	172(9)	135(10)	166(9)	−39(7)	68(7)	−64(8)
O(15)	72(2)	92(3)	58(2)	26(2)	25(2)	29(2)	C(48)	140(8)	126(10)	258(14)	−58(9)	−57(9)	−2(7)
O(16)	88(3)	113(4)	158(5)	−45(3)	67(3)	−26(3)	C(49)	94(4)	93(6)	97(5)	32(4)	56(4)	−2(4)
O(17)	56(2)	145(4)	82(3)	52(3)	21(2)	−14(2)	C(50)	136(6)	121(8)	117(6)	47(5)	79(5)	29(5)
O(18)	70(2)	91(4)	122(3)	−30(3)	37(2)	5(2)	C(51)	162(8)	141(8)	89(5)	25(5)	59(5)	−32(6)
O(19)	199(5)	60(3)	88(3)	23(2)	83(3)	36(3)	C(52)	69(3)	97(5)	82(4)	−22(3)	22(3)	31(3)
O(20)	115(4)	174(6)	78(3)	57(3)	50(3)	89(4)	C(53)	130(6)	64(6)	245(11)	−11(6)	120(7)	−5(4)
C(1)	87(4)	47(4)	71(3)	24(2)	41(3)	8(3)	C(54)	147(8)	163(10)	162(8)	27(7)	59(7)	98(7)
C(2)	101(4)	46(4)	91(4)	14(3)	49(3)	8(3)	C(55)	176(9)	65(6)	146(7)	16(5)	98(7)	24(6)
C(3)	118(5)	79(5)	78(4)	30(3)	22(3)	−5(4)	C(56)	172(9)	101(8)	225(12)	4(7)	99(9)	51(7)
C(4)	58(2)	39(3)	47(2)	−9(2)	14(2)	−1(2)	C(57)	149(9)	105(9)	211(12)	36(8)	43(8)	−25(7)
C(5)	66(3)	54(4)	77(3)	−5(3)	17(3)	−8(2)	C(58)	135(13)	330(30)	195(18)	68(18)	−86(13)	−18(14)
C(6)	73(3)	71(4)	62(3)	−11(3)	23(2)	14(3)	C(59)	320(20)	175(16)	390(30)	47(16)	−210(20)	52(15)
C(7)	48(3)	69(4)	86(4)	−7(3)	0(2)	20(2)	C(60)	163(14)	470(40)	230(20)	−110(30)	12(16)	111(18)
C(8)	80(4)	100(6)	69(3)	−4(3)	−4(3)	34(4)	N(1)	44(2)	33(2)	43(2)	2(1)	12(1)	−1(1)
C(9)	74(4)	144(7)	77(4)	−4(4)	8(3)	28(4)	N(2)	60(2)	40(3)	61(2)	13(2)	24(2)	2(2)

C(10)	62(3)	83(4)	40(2)	4(2)	6(2)	-17(3)	N(3)	39(2)	40(2)	44(2)	-3(2)	12(1)	1(2)
C(11)	61(3)	89(5)	54(3)	10(3)	2(2)	-9(3)	N(4)	51(2)	47(3)	50(2)	-6(2)	7(2)	8(2)
C(12)	97(4)	131(7)	58(3)	-12(4)	21(3)	8(4)	N(5)	66(3)	62(4)	63(3)	-1(2)	20(2)	-13(3)
C(13)	45(2)	97(5)	64(3)	18(3)	26(2)	4(3)	N(6)	51(2)	54(3)	60(2)	-3(2)	14(2)	-9(2)
C(14)	86(4)	68(5)	179(7)	36(5)	81(5)	17(3)	N(7)	60(3)	80(4)	65(3)	-15(3)	20(2)	-8(2)
C(15)	62(3)	111(6)	100(4)	-44(4)	40(3)	-36(3)	N(8)	42(2)	58(3)	45(2)	3(2)	10(1)	4(2)
C(16)	94(4)	54(4)	45(2)	11(2)	21(2)	-3(3)	N(9)	55(3)	54(4)	86(3)	16(2)	30(2)	5(2)
C(17)	102(4)	68(4)	65(3)	18(3)	25(3)	6(3)	N(10)	59(2)	61(3)	48(2)	7(2)	22(2)	15(2)
C(18)	135(6)	100(6)	66(3)	14(3)	59(4)	17(4)	N(11)	89(4)	78(4)	56(3)	24(3)	27(3)	14(3)
C(19)	55(2)	36(3)	49(2)	-5(2)	10(2)	-7(2)	N(12)	80(3)	192(7)	53(3)	-1(3)	18(2)	46(4)
C(20)	55(3)	70(4)	58(3)	-3(2)	8(2)	-13(2)	N(13)	68(3)	79(4)	66(3)	-16(3)	24(2)	-6(3)
C(21)	82(3)	45(4)	75(3)	2(2)	29(3)	6(3)	N(14)	71(3)	87(5)	73(4)	-25(3)	31(3)	-12(3)

Rb{N[Si₂(OCHCH₃CH₃)₅(NH₂)]} · 0.5NH₃

Tabelle 115. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb{N[Si₂(OCHCH₃CH₃)₅(NH₂)]} · 0.5NH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	1973(1)	3782(1)	822(1)	42(1)	H(5B)	1232	5099	329	103
Rb(2)	1838(1)	3269(1)	3171(1)	38(1)	H(5C)	1071	4835	-399	103
Si(1)	3066(1)	4768(1)	2166(1)	33(1)	H(5D)	4200(50)	5376(19)	4170(20)	65(13)
Si(2)	461(1)	4350(1)	2195(1)	33(1)	H(5E)	2940(60)	5200(20)	3920(30)	88(17)
Si(3)	2016(1)	2383(1)	1576(1)	33(1)	H(5F)	3780(40)	4837(15)	4640(20)	42(10)
Si(4)	2004(1)	2446(1)	4871(1)	33(1)	H(6A)	6120(40)	4820(18)	3860(20)	54(12)
O(1)	2559(3)	5341(1)	1832(2)	59(1)	H(6B)	5890(40)	4246(19)	3520(20)	66(13)
O(2)	4099(3)	4914(1)	2899(1)	53(1)	H(6C)	5790(40)	4372(17)	4350(20)	60(13)
O(3)	3873(3)	4528(1)	1559(1)	57(1)	H(7A)	4569	5062	1054	76
O(4)	-47(2)	4171(1)	2958(1)	38(1)	H(8A)	5700(50)	4560(20)	310(30)	94(17)
O(5)	-119(2)	3862(1)	1634(1)	35(1)	H(8B)	5180(50)	4010(20)	820(30)	78(17)
O(6)	3133(2)	2806(1)	4621(1)	38(1)	H(8C)	4380(50)	4373(19)	260(30)	67(15)
O(7)	2113(2)	1843(1)	4549(1)	37(1)	H(9A)	6170(140)	4470(60)	1890(80)	350(80)
O(8)	812(2)	2735(1)	4326(1)	37(1)	H(9B)	6600(50)	5030(20)	1480(30)	80(16)
O(9)	2337(3)	1753(1)	1725(1)	44(1)	H(9C)	5800(70)	5140(30)	2080(40)	130(30)
O(10)	3075(2)	2687(1)	2201(1)	37(1)	H(10A)	330(30)	4866(14)	3461(16)	26(8)
C(1)	3080(4)	5849(2)	2046(2)	48(1)	H(11A)	-1240(40)	4778(18)	4260(20)	64(13)
C(2)	2953(6)	6174(2)	1353(3)	61(1)	H(11B)	-1730(40)	4755(16)	3380(20)	47(12)
C(3)	2431(6)	6100(2)	2611(3)	66(1)	H(11C)	-1590(40)	4210(20)	3880(20)	67(14)
C(4)	4241(4)	4658(2)	3600(2)	41(1)	H(12A)	1080(40)	4529(16)	4670(20)	50(11)
C(5)	3790(5)	5037(2)	4137(2)	52(1)	H(12B)	1830(50)	4232(18)	4110(20)	68(14)
C(6)	5601(4)	4511(2)	3832(2)	47(1)	H(12C)	640(40)	3987(18)	4350(20)	54(13)
C(7)	4871(4)	4728(2)	1288(2)	65(1)	H(13A)	-1840(40)	4216(18)	1240(20)	66(13)
C(8)	5073(5)	4373(3)	649(3)	61(1)	H(14A)	-2980(40)	3434(16)	1560(20)	48(11)
C(9)	6033(5)	4862(3)	1797(4)	78(2)	H(14B)	-2090(40)	3591(16)	2290(20)	48(11)
C(10)	64(4)	4509(2)	3589(2)	40(1)	H(14C)	-1650(50)	3080(20)	1860(20)	78(15)
C(11)	-1232(4)	4580(2)	3774(3)	54(1)	H(15A)	-1010(40)	3206(16)	637(19)	42(10)

C(12)	969(4)	4275(2)	4226(2)	46(1)	H(15B)	-2360(40)	3495(18)	320(20)	60(13)
C(13)	-1418(4)	3806(2)	1306(2)	40(1)	H(15C)	-1090(40)	3805(17)	240(20)	58(12)
C(14)	-2094(4)	3468(2)	1785(2)	47(1)	H(16A)	4120(30)	2915(13)	5616(18)	30(9)
C(15)	-1477(5)	3564(2)	547(2)	54(1)	H(17A)	4270(40)	3702(16)	4874(19)	36(11)
C(16)	4292(4)	2900(2)	5109(2)	42(1)	H(17B)	5010(50)	3387(19)	4450(30)	74(15)
C(17)	4831(5)	3415(2)	4898(3)	55(1)	H(17C)	5610(40)	3522(16)	5260(20)	52(12)
C(18)	5197(5)	2450(2)	5095(3)	60(1)	H(18A)	4860(40)	2110(20)	5200(20)	66(14)
C(19)	2130(4)	1717(2)	3787(2)	42(1)	H(18B)	5440(50)	2390(20)	4550(30)	101(18)
C(20)	1004(7)	1396(3)	3489(3)	88(2)	H(18C)	6080(50)	2544(17)	5510(20)	67(13)
C(21)	3322(7)	1447(4)	3731(3)	88(2)	H(19A)	-840(50)	2441(19)	3220(30)	73(15)
C(22)	-479(4)	2585(2)	4308(2)	43(1)	H(19A)	2050(40)	2060(17)	3510(20)	55(12)
C(23)	-1195(5)	2690(3)	3543(3)	68(2)	H(20A)	1060(50)	1320(20)	2970(30)	80(15)
C(24)	-1011(5)	2895(2)	4880(3)	54(1)	H(20B)	1170(50)	1070(20)	3830(30)	69(15)
C(25)	1988(4)	1343(2)	1191(2)	45(1)	H(20C)	250(70)	1490(30)	3590(40)	130(30)
C(26)	752(5)	1093(2)	1288(2)	55(1)	H(21A)	3320(70)	1140(30)	4010(40)	110(30)
C(27)	3041(5)	947(2)	1279(3)	61(1)	H(21B)	3400(50)	1400(20)	3190(30)	98(18)
C(28)	4343(4)	2788(2)	2120(2)	40(1)	H(21C)	4030(60)	1610(20)	3960(30)	100(20)
C(29)	5164(5)	2313(2)	2328(3)	61(1)	H(22A)	-510(40)	2263(17)	4410(20)	44(11)
C(30)	4809(4)	3265(2)	2583(2)	49(1)	H(23B)	-1990(60)	2590(20)	3500(30)	82(17)
N(1)	1990(3)	4339(1)	2271(1)	33(1)	H(23C)	-1150(50)	3090(20)	3410(30)	80(16)
N(2)	-258(4)	4928(1)	1877(2)	44(1)	H(24A)	-620(40)	2835(18)	5330(20)	55(13)
N(3)	1988(3)	2608(1)	743(1)	36(1)	H(24B)	-1820(50)	2783(19)	4860(20)	71(15)
N(4)	675(4)	2502(2)	1934(2)	46(1)	H(24C)	-1010(40)	3273(18)	4720(20)	56(12)
N(5)	1584(4)	4872(1)	46(2)	69(1)	H(25A)	1800(30)	1484(13)	635(17)	30(9)
H(1A)	3980(40)	5803(16)	2290(20)	52(12)	H(26A)	0(50)	1340(20)	1250(20)	74(15)
H(2A)	2050(50)	6188(18)	1120(20)	64(14)	H(26B)	740(40)	912(19)	1770(30)	71(14)
H(2B)	3320(40)	5965(16)	960(20)	48(11)	H(26C)	490(40)	837(18)	950(20)	59(13)
H(2C)	3240(40)	6530(20)	1460(20)	67(14)	H(27A)	3130(50)	790(20)	1800(30)	95(17)
H(2D)	210(60)	5130(20)	1760(30)	90(20)	H(27B)	3980(50)	1110(20)	1320(30)	77(15)
H(2E)	-920(60)	4980(20)	1990(30)	90(20)	H(27C)	2960(50)	650(20)	880(30)	76(15)
H(3A)	2590(40)	5895(18)	3080(20)	60(12)	H(28A)	4340(40)	2845(16)	1570(20)	53(11)
H(3B)	2790(50)	6520(20)	2730(30)	99(18)	H(29A)	5120(40)	2258(15)	2800(20)	35(10)
H(3C)	1560(60)	6160(20)	2390(30)	88(18)	H(29B)	4800(50)	2020(20)	1990(30)	80(16)
H(4A)	3650(40)	4288(15)	3528(19)	44(10)	H(29C)	6080(60)	2360(20)	2310(30)	91(18)
H(4B)	250(60)	2700(20)	1750(30)	90(20)	H(30A)	4280(40)	3609(17)	2460(20)	49(11)
H(4C)	430(60)	2270(30)	2080(40)	110(30)	H(30B)	4770(40)	3219(18)	3150(20)	70(13)
H(5A)	2335	5001	-22	103	H(30C)	5650(50)	3347(18)	2530(20)	68(14)

Tabelle 116. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\} \cdot 0.5\text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	57(1)	33(1)	40(1)	-7(1)	15(1)	-7(1)	C(11)	49(3)	60(3)	56(3)	-8(2)	17(2)	13(2)
Rb(2)	50(1)	30(1)	36(1)	2(1)	13(1)	3(1)	C(12)	49(3)	49(3)	38(2)	-7(2)	5(2)	-4(2)
Si(1)	34(1)	32(1)	33(1)	-1(1)	2(1)	0(1)	C(13)	36(2)	39(2)	42(2)	-2(2)	-3(2)	-4(2)
Si(2)	31(1)	32(1)	33(1)	0(1)	2(1)	2(1)	C(14)	35(3)	52(3)	51(2)	4(2)	2(2)	-4(2)
Si(3)	38(1)	32(1)	30(1)	0(1)	3(1)	2(1)	C(15)	58(3)	59(3)	40(2)	-5(2)	-7(2)	-10(3)

Si(4)	37(1)	30(1)	31(1)	1(1)	4(1)	-4(1)	C(16)	39(2)	45(2)	40(2)	5(2)	1(2)	-10(2)
O(1)	51(2)	28(1)	86(2)	2(1)	-22(2)	-1(1)	C(17)	56(3)	56(3)	51(2)	6(2)	7(2)	-19(3)
O(2)	45(2)	72(2)	37(1)	15(1)	-8(1)	-21(2)	C(18)	45(3)	64(3)	71(3)	7(2)	10(2)	1(2)
O(3)	53(2)	66(2)	56(2)	-21(1)	24(2)	-20(2)	C(19)	60(3)	38(2)	27(2)	2(2)	10(2)	4(2)
O(4)	40(2)	39(1)	35(1)	-3(1)	9(1)	0(1)	C(20)	98(5)	109(5)	59(3)	-40(3)	19(3)	-41(4)
O(5)	32(1)	36(1)	36(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)	C(21)	81(5)	128(6)	51(3)	-29(4)	4(3)	33(4)
O(6)	40(2)	38(1)	34(1)	5(1)	3(1)	-6(1)	C(22)	39(2)	48(2)	40(2)	8(2)	4(2)	-7(2)
O(7)	50(2)	32(1)	29(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)	C(23)	48(3)	102(5)	49(3)	8(3)	-3(2)	-12(3)
O(8)	37(2)	37(1)	35(1)	6(1)	4(1)	-1(1)	C(24)	42(3)	66(3)	56(3)	10(2)	13(2)	3(2)
O(9)	61(2)	29(1)	37(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)	C(25)	63(3)	32(2)	40(2)	2(2)	7(2)	0(2)
O(10)	38(2)	37(1)	34(1)	-2(1)	3(1)	1(1)	C(26)	72(4)	45(3)	48(2)	-7(2)	12(2)	-13(2)
C(1)	49(3)	25(2)	65(2)	-3(2)	-1(2)	-8(2)	C(27)	75(4)	34(2)	71(3)	-2(2)	11(3)	10(2)
C(2)	68(4)	51(3)	62(3)	3(2)	6(3)	-6(3)	C(28)	34(2)	45(2)	41(2)	-3(2)	4(2)	0(2)
C(3)	80(4)	56(3)	60(3)	1(2)	7(3)	10(3)	C(29)	45(3)	56(3)	74(3)	-11(3)	-5(3)	10(2)
C(4)	39(2)	48(2)	33(2)	6(2)	-2(2)	-6(2)	C(30)	44(3)	46(2)	56(2)	-6(2)	7(2)	-7(2)
C(5)	52(3)	45(3)	56(2)	-4(2)	4(2)	-6(2)	N(1)	32(2)	32(2)	33(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(6)	43(3)	45(2)	51(2)	2(2)	1(2)	-7(2)	N(2)	37(2)	39(2)	52(2)	6(2)	2(2)	5(2)
C(7)	42(3)	100(4)	48(2)	-15(2)	12(2)	-5(3)	N(3)	45(2)	31(2)	32(1)	0(1)	4(1)	3(2)
C(8)	45(3)	92(4)	48(2)	-9(3)	14(2)	7(3)	N(4)	43(2)	56(3)	39(2)	1(2)	8(2)	4(2)
C(9)	58(4)	103(5)	118(5)	-56(4)	41(4)	-40(4)	N(5)	75(3)	48(2)	77(2)	3(2)	-2(2)	1(2)
C(10)	43(2)	38(2)	39(2)	-4(2)	10(2)	1(2)							

$K\{N[Si(OCH_2CH_3)_3]_2\} \cdot 0.5NH_3$

Tabelle 117. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K\{N[Si(OCH_2CH_3)_3]_2\} \cdot 0.5NH_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	2172(1)	2876(1)	1976(1)	38(1)	H(5B)	2797	6092	1262	61
K(2)	-1609(1)	1346(1)	2667(1)	41(1)	H(6A)	1904	4425	532	108
Si(1)	2995(1)	5332(1)	2534(1)	36(1)	H(6B)	1971	5549	228	108
Si(2)	358(1)	1711(1)	2191(1)	34(1)	H(6C)	1480	5382	814	108
Si(3)	-2350(1)	2598(1)	3945(1)	47(1)	H(7A1)	17	-145	1554	94
Si(4)	-2682(1)	3715(1)	2517(1)	40(1)	H(7A2)	-967	-172	1390	94
O(1)	2199(2)	5997(2)	2669(2)	48(1)	H(7B1)	-20	298	1105	50
O(2)	3018(2)	4249(2)	2964(2)	47(1)	H(7B2)	-534	1279	758	50
O(3)	2701(2)	4808(2)	1773(2)	42(1)	H(8A1)	-1030	806	486	117
O(4)	-489(2)	1155(2)	1764(2)	43(1)	H(8A2)	-468	-179	451	117
O(5)	11(2)	2037(2)	2864(2)	45(1)	H(8A3)	-49	914	660	117
O(6)	485(2)	2804(2)	1800(2)	43(1)	H(8B1)	-1349	-363	1298	122
O(7)	-1981(3)	3425(3)	4553(2)	69(1)	H(8B2)	-1266	-394	526	122
O(8)	-3160(2)	2206(3)	4210(2)	64(1)	H(8B3)	-1784	502	776	122
O(9)	-1683(3)	1633(3)	4057(2)	58(1)	H(9A)	1113	2587	3387	105
O(10)	-2443(2)	3072(2)	1878(2)	45(1)	H(9B)	390	3421	3285	105
O(11)	-2197(2)	4826(2)	2588(2)	51(1)	H(10A)	-178	2542	4036	195
O(12)	-3616(2)	4194(2)	2239(2)	47(1)	H(10B)	734	2937	4367	195

C(1)	1386(3)	5588(4)	2572(4)	66(2)	H(10C)	579	1757	4155	195
C(2)	820(4)	6388(6)	2736(4)	81(2)	H(11A)	-76	4154	1836	56
C(3)	3221(5)	4232(5)	3686(3)	85(2)	H(11B)	-700	3204	1656	56
C(4)	3236(5)	3162(5)	3936(3)	81(2)	H(12A)	253	3924	746	106
C(5)	2732(4)	5348(4)	1166(3)	51(1)	H(12B)	-678	4279	694	106
C(6)	1954(4)	5160(5)	639(3)	72(2)	H(12C)	-478	3102	570	106
C(7A)	-486(8)	260(20)	1362(16)	79(7)	H(13A)	-966	3926	4372	78
C(7B)	-515(14)	720(30)	1095(15)	42(7)	H(13B)	-856	3148	5002	78
C(8A)	-510(10)	465(12)	692(9)	78(5)	H(13C)	-2853	4473	4661	64
C(8B)	-1300(10)	56(11)	907(7)	82(6)	H(13D)	-2313	4837	4142	64
C(9)	526(4)	2691(7)	3391(4)	87(2)	H(14A)	-1625	5103	5059	122
C(10)	406(7)	2465(9)	4035(4)	130(4)	H(14B)	-646	4994	5301	122
C(11)	-185(3)	3505(4)	1576(3)	47(1)	H(14C)	-1233	4381	5690	122
C(12)	-280(4)	3722(5)	832(3)	71(2)	H(14D)	-1657	4713	5571	127
C(13A)	-1192(7)	3721(9)	4765(6)	65(4)	H(14E)	-1985	5763	5193	127
C(13B)	-2289(8)	4492(8)	4582(6)	54(4)	H(14F)	-1197	5201	5031	127
C(14A)	-1172(14)	4632(14)	5247(7)	81(7)	H(15A)	-3600	864	3831	86
C(14B)	-1733(15)	5096(15)	5144(9)	85(7)	H(15B)	-3884	1816	3328	86
C(15)	-3781(4)	1591(5)	3807(3)	72(2)	H(16A)	-4448	1442	4528	143
C(16)	-4549(5)	1685(7)	4059(5)	96(2)	H(16B)	-4983	1270	3774	143
C(17)	-1514(5)	995(5)	4651(3)	87(2)	H(16C)	-4721	2406	4039	143
C(18A)	-795(8)	346(9)	4708(6)	91(5)	H(17A)	-1999	554	4645	104
C(18B)	-897(16)	1656(16)	5251(10)	110(9)	H(17B)	-1435	1440	5057	104
C(19)	-2558(4)	3520(4)	1215(3)	60(2)	H(18A)	-862	-87	4303	137
C(20)	-2559(7)	2695(6)	715(3)	111(3)	H(18B)	-732	-89	5111	137
C(21)	-1334(3)	4906(4)	2872(3)	50(1)	H(18C)	-304	777	4747	137
C(22)	-1173(5)	5724(6)	3384(4)	92(2)	H(18D)	-480	2007	5061	165
C(23)	-4330(3)	3557(4)	2095(4)	65(2)	H(18E)	-624	1188	5613	165
C(24A)	-5066(11)	4088(15)	2060(30)	76(9)	H(18F)	-1217	2165	5438	165
C(24B)	-5060(11)	4148(14)	1650(17)	59(6)	H(19A)	-2109	4012	1205	71
N(1)	1216(3)	1091(3)	2312(2)	42(1)	H(19B)	-3087	3896	1102	71
N(2)	-2498(3)	2950(3)	3163(2)	50(1)	H(20A)	-2061	2277	857	166
N(3)	1807(4)	2087(4)	668(3)	69(2)	H(20B)	-2570	2999	270	166
H(1A)	1390	4983	2869	79	H(20C)	-3046	2261	685	166
H(1B)	1190	5364	2095	79	H(21A)	-1041	5058	2509	60
H(2A)	983	6558	3220	121	H(21B)	-1124	4244	3084	60
H(2B)	254	6126	2630	121	H(22A)	-1336	6387	3165	139
H(2C)	850	7006	2467	121	H(22B)	-584	5738	3600	139
H(3A)	2809	4634	3860	102	H(22C)	-1491	5594	3727	139
H(3B)	3767	4553	3855	102	H(23A)	-4359	3204	1657	78
H(3D)	1810	2161	276	80(20)	H(23B)	-4274	3023	2451	78
H(3E)	1253	1956	671	140(40)	H(24A)	-5092	4324	2515	114
H(3F)	1941	1531	602	140(40)	H(24B)	-5533	3632	1883	114
H(4A)	2688	2856	3785	122	H(24C)	-5090	4682	1759	114
H(4B)	3393	3160	4433	122	H(24D)	-5552	3713	1563	88
H(4C)	3637	2762	3757	122	H(24E)	-4926	4335	1219	88
H(5A)	3212	5111	995	61	H(24F)	-5165	4773	1887	88

Tabelle 118. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}\{\text{N}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]_2\} \cdot 0.5\text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	35(1)	30(1)	49(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)	C(8A)	74(10)	90(10)	66(10)	-3(8)	8(8)	-4(8)
K(2)	37(1)	35(1)	52(1)	3(1)	15(1)	-1(1)	C(8B)	91(12)	86(9)	57(9)	-21(7)	-5(8)	-50(8)
Si(1)	34(1)	30(1)	42(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)	C(9)	53(4)	138(6)	69(4)	-26(4)	10(3)	27(4)
Si(2)	28(1)	35(1)	39(1)	0(1)	5(1)	0(1)	C(10)	120(8)	195(10)	74(6)	-27(6)	18(5)	-45(8)
Si(3)	45(1)	55(1)	42(1)	-4(1)	11(1)	-2(1)	C(11)	32(3)	40(2)	67(3)	11(2)	8(2)	9(2)
Si(4)	36(1)	36(1)	49(1)	0(1)	12(1)	0(1)	C(12)	56(4)	81(4)	72(4)	23(3)	10(3)	24(3)
O(1)	31(2)	39(2)	76(2)	-11(2)	17(2)	-8(1)	C(13A)	58(8)	75(7)	61(7)	-11(6)	9(6)	-16(6)
O(2)	61(2)	35(2)	40(2)	4(1)	1(2)	-10(2)	C(13B)	65(9)	46(6)	49(7)	-1(5)	9(6)	1(5)
O(3)	48(2)	37(2)	38(2)	2(1)	3(2)	-4(1)	C(14A)	82(14)	79(11)	72(9)	-20(7)	-5(8)	-27(10)
O(4)	35(2)	42(2)	51(2)	-11(1)	6(2)	-4(1)	C(14B)	93(17)	77(10)	72(11)	-19(8)	-6(10)	1(11)
O(5)	39(2)	56(2)	39(2)	-6(2)	8(2)	-2(2)	C(15)	66(4)	88(4)	61(4)	9(3)	13(3)	-23(3)
O(6)	31(2)	36(2)	60(2)	9(1)	8(2)	6(1)	C(16)	55(4)	115(6)	114(7)	0(5)	13(4)	-15(4)
O(7)	57(3)	79(3)	65(3)	-26(2)	1(2)	5(2)	C(17)	110(7)	81(4)	57(4)	16(3)	-6(4)	0(4)
O(8)	55(3)	97(3)	42(2)	-1(2)	17(2)	-16(2)	C(18A)	91(10)	76(7)	86(9)	21(6)	-22(7)	-7(7)
O(9)	64(3)	61(2)	46(2)	8(2)	7(2)	9(2)	C(18B)	140(20)	100(15)	73(13)	6(11)	-21(13)	39(14)
O(10)	47(2)	48(2)	41(2)	4(1)	15(2)	10(2)	C(19)	56(4)	71(4)	53(3)	11(3)	16(3)	8(3)
O(11)	34(2)	37(2)	79(3)	2(2)	4(2)	-2(1)	C(20)	168(10)	117(6)	48(4)	-6(4)	27(5)	-53(6)
O(12)	32(2)	41(2)	67(2)	-2(2)	12(2)	-1(1)	C(21)	31(3)	47(3)	70(4)	-4(2)	6(3)	4(2)
C(1)	30(3)	65(3)	108(5)	-18(3)	23(3)	-16(2)	C(22)	76(5)	104(5)	94(6)	-31(4)	12(4)	-28(4)
C(2)	39(4)	98(5)	108(6)	-20(4)	22(4)	-2(3)	C(23)	39(3)	49(3)	103(5)	5(3)	7(3)	-10(2)
C(3)	135(7)	65(4)	45(3)	6(3)	-2(4)	-49(4)	C(24A)	46(8)	66(9)	120(30)	-29(12)	30(12)	-4(6)
C(4)	107(6)	76(4)	56(4)	23(3)	8(4)	2(4)	C(24B)	33(7)	77(8)	64(13)	-11(9)	5(8)	-4(6)
C(5)	56(3)	44(3)	50(3)	4(2)	7(3)	-8(2)	N(1)	35(2)	39(2)	51(2)	3(2)	5(2)	1(2)
C(6)	67(4)	87(4)	53(4)	13(3)	-6(3)	0(3)	N(2)	61(3)	45(2)	48(3)	3(2)	21(2)	4(2)
C(7A)	57(7)	82(12)	91(15)	-37(12)	5(7)	-3(7)	N(3)	99(5)	56(3)	53(3)	-2(2)	20(3)	-4(3)
C(7B)	44(11)	52(14)	27(13)	-17(9)	5(9)	-6(9)							

Rb{N[Si(OCH₂CH₃)₃]₂}**Tabelle 119.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}\{\text{N}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]_2\}$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	1777(1)	1777(1)	0	51(1)	H(2A)	3326	518	2603	153
Si(1)	4332(2)	2950(2)	793(2)	51(1)	H(2B)	4107	-423	2288	153
O(1)	3869(5)	1740(5)	978(4)	65(1)	H(2C)	3208	-42	1503	153
O(2)	4509(4)	3457(4)	1956(4)	61(1)	H(3A)	3164	3140	2630	128
O(3)	5598(5)	2828(5)	496(5)	67(2)	H(3B)	3259	4325	2215	128
C(1)	4466(10)	978(8)	1571(8)	85(3)	H(4A)	4191	3498	3982	167
C(2)	3711(12)	189(9)	2031(9)	102(4)	H(4B)	3310	4403	3919	167
C(3)	3648(8)	3751(13)	2568(9)	106(4)	H(4C)	4487	4636	3529	167
C(4)	3931(11)	4099(12)	3579(8)	111(4)	H(5A)	5768	3544	-1047	226
C(5)	6112(15)	2979(12)	-640(20)	188(12)	H(5B)	6888	3083	-622	226
C(6)	5849(9)	2078(10)	-908(15)	134(6)	H(6A)	6157	1559	-435	201
N(1)	3547(5)	3547(5)	0	60(2)	H(6B)	6105	1944	-1610	201

H(1A)	4862	1342	2126	102	H(6C)	5077	2019	-894	201
H(1B)	4981	612	1120	102					

Tabelle 120. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}\{\text{N}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]_2\}$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	54(1)	54(1)	44(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
Si(1)	52(1)	54(1)	48(1)	-8(1)	0(1)	2(1)
O(1)	81(4)	56(3)	57(3)	-1(3)	-18(3)	-7(3)
O(2)	54(3)	71(4)	58(3)	-24(3)	1(2)	1(3)
O(3)	60(3)	92(4)	50(3)	-8(3)	6(3)	12(3)
C(1)	107(8)	69(5)	79(6)	8(5)	-44(6)	-7(5)
C(2)	157(12)	74(6)	75(7)	10(5)	-13(7)	8(7)
C(3)	74(6)	189(12)	57(5)	-38(7)	5(5)	28(7)
C(4)	134(11)	133(10)	66(7)	-46(7)	32(7)	-12(8)
C(5)	145(14)	87(10)	330(30)	29(13)	-105(19)	-48(9)
C(6)	70(7)	84(8)	250(20)	23(10)	-46(10)	-11(6)
N(1)	61(3)	61(3)	57(5)	-1(3)	1(3)	8(4)

(Na@15-Krone-5){N[Si(OCH₂CH₂CH₃)₃]₂}

Tabelle 121. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $(\text{Na@15-Krone-5})\{\text{N}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]_2\}$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Na(1)	3429(1)	3268(1)	2746(1)	32(1)	H(5B)	5832	3517	1695	65
Na(2)	1631(1)	8238(1)	2270(1)	32(1)	H(6A)	6542	3136	1044	100
Si(1)	4155(1)	2255(1)	1502(1)	29(1)	H(6B)	6100	3794	665	100
Si(2)	3221(1)	1685(1)	2336(1)	29(1)	H(6C)	5893	2991	426	100
Si(3)	1770(1)	6663(1)	2758(1)	34(1)	H(7A)	3031	3193	962	54
Si(4)	914(1)	7329(1)	3595(1)	35(1)	H(7B)	3033	2739	309	54
O(1)	4144(1)	1510(1)	1059(1)	32(1)	H(8A)	3558	4177	560	84
O(2)	4982(2)	2430(2)	1847(2)	42(1)	H(8B)	3606	3723	-79	84
O(3)	3956(2)	2873(1)	919(2)	42(1)	H(9A)	2374	3688	-420	155
O(4)	2628(1)	1203(1)	1808(1)	36(1)	H(9B)	2663	4490	-389	155
O(5)	2821(1)	2193(1)	2775(1)	35(1)	H(9C)	2354	4193	195	155
O(6)	3595(2)	1017(1)	2820(1)	38(1)	H(10A)	2199	2067	1316	56
O(7)	4227(2)	2876(1)	3852(1)	38(1)	H(10B)	1673	1415	1285	56
O(8)	4589(2)	3897(1)	3045(1)	36(1)	H(11A)	2197	796	562	60
O(9)	3524(2)	4254(2)	1961(2)	55(1)	H(11B)	2727	1444	595	60
O(10)	2380(2)	4117(2)	2480(2)	55(1)	H(12A)	1268	1590	48	98
O(11)	3007(2)	3655(1)	3766(2)	41(1)	H(12B)	1807	1491	-394	98
O(12)	2239(2)	7106(1)	2330(1)	38(1)	H(12C)	1826	2201	40	98
O(13)	1364(2)	6006(1)	2284(2)	42(1)	H(13A)	2472	2238	3585	50
O(14)	2306(2)	6157(1)	3311(2)	46(1)	H(13B)	2508	1442	3309	50
O(15)	1282(2)	7828(2)	4234(2)	64(1)	H(14A)	1540	1643	2440	64
O(16)	818(2)	6577(2)	3987(1)	47(1)	H(14B)	1531	2474	2630	64

O(17)	129(2)	7647(2)	3305(2)	72(1)	H(15A)	1282	1329	3464	100
O(18)	420(2)	8893(1)	1887(1)	37(1)	H(15B)	692	1841	3040	100
O(19)	1518(2)	9423(1)	2827(2)	42(1)	H(15C)	1270	2159	3651	100
O(20)	2743(2)	8996(2)	2568(2)	50(1)	H(16A)	4192	1560	3572	75
O(21)	1993(2)	8692(2)	1289(2)	42(1)	H(16B)	4602	1224	3079	75
O(22)	823(2)	7805(1)	1180(1)	39(1)	H(17A)	4529	115	3501	94
C(1)	4266(2)	831(2)	1381(2)	40(1)	H(17B)	4073	419	3966	94
C(2)	4533(3)	302(2)	950(2)	50(1)	H(18A)	5484	779	4101	112
C(3)	5221(3)	516(3)	833(3)	68(2)	H(18B)	5210	263	4592	112
C(4)	5468(3)	2480(3)	1447(3)	52(1)	H(18C)	5027	1099	4561	112
C(5)	5612(3)	3258(3)	1279(3)	54(1)	H(19A)	5243	2803	4232	46
C(6)	6078(3)	3298(3)	812(3)	67(2)	H(19B)	4940	3594	4271	46
C(7)	3284(2)	3109(2)	619(2)	45(1)	H(20A)	5542	3518	3421	42
C(8)	3325(3)	3805(3)	242(3)	70(2)	H(20B)	5001	2921	3051	42
C(9)	2617(4)	4067(4)	-125(3)	103(3)	H(21A)	4725	3767	2137	48
C(10)	2148(2)	1541(2)	1268(2)	47(1)	H(21B)	5164	4417	2545	48
C(11)	2250(3)	1322(2)	609(2)	50(1)	H(22A)	4088	5045	2477	57
C(12)	1742(3)	1683(3)	23(3)	65(2)	H(22B)	4222	4920	1756	57
C(13)	2388(2)	1945(2)	3177(2)	42(1)	H(23A)	3025	5108	1510	77
C(14)	1638(2)	1987(3)	2815(3)	54(1)	H(23B)	2586	4381	1361	77
C(15)	1179(3)	1813(3)	3285(3)	67(2)	H(24A)	2203	5132	2052	77
C(16)	4237(3)	1128(3)	3310(3)	63(2)	H(24B)	2941	5069	2581	77
C(17)	4451(3)	538(3)	3759(3)	78(2)	H(25A)	1773	3852	3062	58
C(18)	5100(3)	683(4)	4301(3)	75(2)	H(25B)	1813	4696	2944	58
C(19)	4906(2)	3161(2)	3990(2)	38(1)	H(31A)	6531	1450	3781	96
C(20)	5061(2)	3347(2)	3344(2)	35(1)	H(31B)	5960	1633	3110	96
C(21)	4715(2)	4165(2)	2449(2)	40(1)	H(31C)	6081	2166	3730	96
C(22)	4134(2)	4677(2)	2148(2)	47(1)	H(32A)	862	6512	1463	63
C(23)	2912(3)	4658(3)	1711(3)	64(2)	H(32B)	385	6302	1943	63
C(24)	2608(3)	4816(2)	2219(3)	64(2)	H(33A)	420	5110	1654	74
C(25)	2087(3)	4249(2)	3026(3)	48(1)	H(33B)	927	5298	1197	74
C(26)	2643(3)	4318(2)	3672(3)	50(1)	H(34A)	-467	5793	936	120
C(27)	3543(3)	3637(3)	4384(2)	47(1)	H(34B)	-218	5154	542	120
C(28)	3916(2)	2922(2)	4400(2)	44(1)	H(34C)	41	5955	473	120
C(29)	2735(2)	6729(2)	2064(2)	47(1)	H(35A)	2785	6983	3832	68
C(30)	3148(3)	7247(2)	1774(3)	53(1)	H(35B)	3277	6310	3822	68
C(31)	6306(3)	1837(3)	3485(3)	64(2)	H(36A)	2730	5690	4508	73
C(32)	763(3)	6132(2)	1756(2)	53(1)	H(36B)	2257	6373	4528	73
C(33)	539(3)	5482(3)	1363(3)	62(2)	H(37A)	3717	6328	5092	94
C(34)	-81(3)	5607(4)	776(3)	80(2)	H(37B)	3148	6333	5508	94
C(35)	2812(3)	6453(3)	3856(3)	57(1)	H(37C)	3256	7027	5096	94
C(36)	2720(3)	6220(3)	4495(2)	61(1)	H(38A)	1909	8362	3885	90
C(37)	3258(3)	6502(3)	5102(3)	63(2)	H(38B)	2255	7888	4514	90
C(38)	1867(3)	8220(3)	4331(3)	75(2)	H(39A)	1987	9221	4402	218
C(39)	1989(6)	8821(5)	4715(6)	181(6)	H(39B)	2472	8777	4985	218
C(40)	1618(4)	9066(4)	5147(4)	98(2)	H(40A)	1170	8823	5052	147
C(41)	501(7)	5968(4)	3622(3)	176(6)	H(40B)	1546	9583	5091	147

C(42)	572(10)	5264(8)	4149(6)	240(12)	H(40C)	1876	8963	5605	147
C(43)	33(10)	5530(6)	4190(5)	215(11)	H(42A)	532	4785	3939	288
C(44)	-339(3)	7714(4)	3722(3)	79(2)	H(42B)	957	5292	4556	288
C(45)	-596(4)	8434(3)	3736(4)	77(2)	H(44A)	-100	7566	4179	95
C(46)	-1108(3)	8536(3)	4166(4)	79(2)	H(44B)	-734	7385	3558	95
C(47)	314(2)	9217(2)	2472(2)	43(1)	H(45A)	-825	8581	3275	93
C(48)	861(3)	9775(2)	2686(2)	48(1)	H(45B)	-198	8758	3902	93
C(49)	2091(3)	9911(2)	2973(2)	47(1)	H(46A)	-1515	8234	3995	119
C(50)	2729(2)	9468(2)	3104(2)	52(1)	H(46B)	-1250	9039	4153	119
C(51)	2912(2)	9324(2)	2010(3)	51(1)	H(46C)	-886	8399	4625	119
C(52)	2296(3)	9382(2)	1428(3)	51(1)	H(47A)	350	8854	2826	52
C(53)	1453(3)	8654(3)	691(2)	51(1)	H(47B)	-150	9438	2378	52
C(54)	1136(3)	7924(3)	653(2)	52(1)	H(48A)	829	10132	2328	57
C(55)	118(2)	8044(2)	1027(2)	42(1)	H(48B)	803	10025	3086	57
C(56)	-31(2)	8294(2)	1665(2)	40(1)	H(49A)	2085	10204	3368	56
N(1)	3702(2)	2251(2)	2055(2)	31(1)	H(49B)	2067	10236	2593	56
N(2)	1306(2)	7288(2)	2995(2)	35(1)	H(50A)	3136	9788	3184	62
H(1A)	3831	648	1463	48	H(50B)	2765	9181	3511	62
H(1B)	4609	883	1815	48	H(51A)	3274	9038	1882	61
H(2A)	4580	-175	1165	60	H(51B)	3102	9809	2136	61
H(2B)	4188	259	516	60	H(52A)	1957	9721	1530	61
H(3A)	5166	960	573	102	H(52B)	2437	9565	1036	61
H(3B)	5386	134	589	102	H(53A)	1642	8736	302	61
H(3C)	5557	593	1261	102	H(53B)	1101	9025	692	61
H(4A)	5286	2212	1029	63	H(54A)	785	7872	224	62
H(4B)	5908	2252	1687	63	H(54B)	1497	7557	669	62
H(5A)	5169	3499	1072	65					

Tabelle 122. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $(\text{Na@15-Krone-5})\{\text{N}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]_2\}$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Na(1)	38(1)	25(1)	32(1)	-3(1)	9(1)	-1(1)	C(16)	61(3)	54(3)	59(3)	12(2)	-11(3)	-12(3)
Na(2)	38(1)	27(1)	31(1)	2(1)	8(1)	-1(1)	C(17)	60(4)	83(4)	77(4)	20(3)	-9(3)	-12(3)
Si(1)	36(1)	25(1)	29(1)	-1(1)	11(1)	2(1)	C(18)	48(3)	106(5)	61(4)	21(3)	-2(3)	-21(3)
Si(2)	35(1)	23(1)	30(1)	-1(1)	9(1)	-2(1)	C(19)	36(2)	39(2)	36(2)	1(2)	3(2)	1(2)
Si(3)	37(1)	26(1)	35(1)	2(1)	4(1)	1(1)	C(20)	35(2)	34(2)	36(2)	-5(2)	9(2)	0(2)
Si(4)	40(1)	31(1)	34(1)	7(1)	11(1)	-1(1)	C(21)	45(3)	39(2)	39(2)	3(2)	14(2)	-9(2)
O(1)	41(2)	26(1)	30(1)	-2(1)	9(1)	5(1)	C(22)	50(3)	36(2)	54(3)	10(2)	10(2)	-8(2)
O(2)	37(2)	48(2)	43(2)	-9(1)	14(1)	-4(1)	C(23)	59(3)	54(3)	79(4)	22(3)	19(3)	13(3)
O(3)	47(2)	39(2)	42(2)	11(1)	17(1)	8(1)	C(24)	77(4)	40(2)	71(4)	15(2)	13(3)	21(2)
O(4)	36(2)	30(1)	39(2)	-2(1)	4(1)	-4(1)	C(25)	50(3)	36(2)	66(3)	-2(2)	30(2)	8(2)
O(5)	40(2)	32(1)	38(2)	-1(1)	20(1)	-3(1)	C(26)	58(3)	39(2)	56(3)	-9(2)	23(2)	2(2)
O(6)	45(2)	27(1)	38(2)	4(1)	7(1)	-2(1)	C(27)	52(3)	57(3)	31(2)	-11(2)	9(2)	-12(2)
O(7)	42(2)	40(2)	29(2)	-1(1)	5(1)	-7(1)	C(28)	49(3)	57(3)	29(2)	6(2)	13(2)	-8(2)
O(8)	39(2)	32(1)	38(2)	1(1)	13(1)	1(1)	C(29)	49(3)	38(2)	62(3)	-7(2)	30(2)	-1(2)
O(9)	43(2)	36(2)	76(2)	18(2)	-3(2)	-2(1)	C(30)	49(3)	42(2)	76(4)	0(2)	33(3)	0(2)

O(10)	57(2)	58(2)	53(2)	0(2)	21(2)	22(2)	C(31)	55(3)	47(3)	102(5)	8(3)	43(3)	2(2)
O(11)	46(2)	37(2)	41(2)	-9(1)	16(1)	-4(1)	C(32)	53(3)	39(2)	55(3)	-11(2)	-6(2)	11(2)
O(12)	43(2)	28(1)	45(2)	1(1)	17(1)	5(1)	C(33)	56(3)	57(3)	66(3)	-12(3)	4(3)	-7(2)
O(13)	39(2)	29(1)	50(2)	-4(1)	-1(1)	3(1)	C(34)	74(4)	100(5)	54(3)	-22(3)	-4(3)	9(3)
O(14)	48(2)	35(2)	45(2)	8(1)	-4(2)	0(1)	C(35)	48(3)	52(3)	57(3)	7(2)	-10(2)	-8(2)
O(15)	93(3)	54(2)	62(2)	-29(2)	51(2)	-41(2)	C(36)	65(4)	71(3)	45(3)	-7(2)	12(3)	-25(3)
O(16)	67(2)	36(2)	34(2)	3(1)	6(2)	-17(1)	C(37)	55(3)	71(3)	55(3)	-11(3)	1(3)	-5(3)
O(17)	51(2)	116(3)	59(2)	51(2)	32(2)	32(2)	C(38)	73(4)	86(4)	64(4)	-25(3)	16(3)	-21(3)
O(18)	46(2)	33(1)	35(2)	-2(1)	13(1)	-7(1)	C(39)	205(11)	153(8)	247(13)	-163(9)	169(10)	-125(8)
O(19)	47(2)	32(1)	45(2)	-3(1)	7(1)	-6(1)	C(40)	119(6)	83(4)	102(6)	-21(4)	47(5)	-17(4)
O(20)	45(2)	41(2)	61(2)	9(2)	10(2)	-12(1)	C(41)	363(15)	94(5)	42(3)	5(3)	2(6)	-161(8)
O(21)	48(2)	39(2)	40(2)	10(1)	13(1)	6(1)	C(42)	460(30)	213(15)	97(8)	-96(9)	156(13)	-282(19)
O(22)	46(2)	36(1)	32(2)	2(1)	6(1)	5(1)	C(43)	380(20)	82(6)	89(8)	57(6)	-104(11)	-121(10)
C(1)	52(3)	28(2)	46(3)	4(2)	21(2)	4(2)	C(44)	65(4)	100(5)	79(4)	46(4)	34(3)	19(3)
C(2)	78(4)	33(2)	38(2)	1(2)	11(2)	22(2)	C(45)	79(4)	74(4)	94(5)	17(3)	48(4)	17(3)
C(3)	66(4)	70(3)	82(4)	8(3)	44(3)	28(3)	C(46)	69(4)	78(4)	105(5)	0(4)	50(4)	2(3)
C(4)	41(3)	58(3)	65(3)	-18(2)	26(2)	-10(2)	C(47)	44(3)	46(2)	43(3)	-4(2)	16(2)	0(2)
C(5)	44(3)	58(3)	66(3)	-11(2)	23(2)	-14(2)	C(48)	57(3)	38(2)	49(3)	-10(2)	15(2)	7(2)
C(6)	58(3)	66(3)	80(4)	-3(3)	26(3)	-10(3)	C(49)	60(3)	33(2)	44(3)	-6(2)	8(2)	-18(2)
C(7)	52(3)	47(2)	35(2)	4(2)	7(2)	4(2)	C(50)	49(3)	48(2)	49(3)	5(2)	-3(2)	-23(2)
C(8)	94(4)	45(3)	64(4)	9(2)	8(3)	22(3)	C(51)	44(3)	37(2)	79(4)	4(2)	29(3)	0(2)
C(9)	132(7)	108(5)	61(4)	21(4)	7(4)	64(5)	C(52)	67(3)	32(2)	63(3)	16(2)	33(3)	5(2)
C(10)	41(3)	43(2)	49(3)	-6(2)	0(2)	2(2)	C(53)	60(3)	66(3)	33(2)	17(2)	22(2)	12(2)
C(11)	57(3)	46(2)	44(3)	2(2)	7(2)	12(2)	C(54)	58(3)	62(3)	33(2)	-8(2)	7(2)	13(2)
C(12)	64(4)	79(4)	45(3)	7(3)	1(3)	15(3)	C(55)	39(2)	46(2)	35(2)	-1(2)	-1(2)	1(2)
C(13)	43(2)	38(2)	50(3)	2(2)	23(2)	-4(2)	C(56)	39(2)	40(2)	38(2)	-3(2)	8(2)	-13(2)
C(14)	43(3)	48(2)	70(3)	-2(2)	14(2)	-1(2)	N(1)	37(2)	27(1)	30(2)	-1(1)	13(1)	1(1)
C(15)	46(3)	55(3)	112(5)	-3(3)	44(3)	-2(2)	N(2)	49(2)	26(2)	31(2)	5(1)	13(2)	1(2)

[(K@2.2.2-crypt)K]{[Si(OCH₃)₅]{N[Si(OCH₃)₃]₂}} · NH₃

Tabelle 123. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [(K@2.2.2-crypt)K]{[Si(OCH₃)₅]{N[Si(OCH₃)₃]₂}} · NH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	5459(1)	430(1)	552(1)	19(1)	H(4A)	3230(30)	-2410(20)	44(8)	55(8)
K(2)	4509(1)	2169(1)	3425(1)	20(1)	H(4B)	4040(30)	-3410(30)	-6(10)	81(10)
Si(1)	6500(1)	-2048(1)	140(1)	17(1)	H(4C)	4080(30)	-2860(20)	389(10)	74(10)
Si(2)	4645(1)	257(1)	1569(1)	19(1)	H(4D)	4590(30)	-150(20)	3044(9)	59(9)
Si(3)	6838(1)	1884(1)	1334(1)	17(1)	H(4E)	3550(30)	340(20)	2837(9)	64(9)
O(1)	6448(1)	-3243(1)	390(1)	22(1)	H(4F)	4360(30)	-340(30)	2606(11)	78(10)
O(2)	6543(1)	-785(1)	-88(1)	20(1)	H(5A)	7530(20)	-2245(16)	1021(6)	25(5)
O(3)	7666(1)	-2516(1)	-144(1)	24(1)	H(5B)	6660(20)	-1232(17)	1166(6)	31(6)
O(4)	5029(1)	-2111(1)	-47(1)	24(1)	H(5C)	5970(20)	-2314(15)	998(6)	17(5)
O(5)	6735(1)	-1423(1)	575(1)	21(1)	H(6A)	2740(30)	-1210(20)	1430(9)	68(9)
O(6)	4156(1)	-396(1)	1169(1)	23(1)	H(6B)	2720(30)	-1180(20)	945(8)	55(8)

O(7)	4996(1)	-603(1)	1922(1)	30(1)	H(6C)	3650(30)	-1920(30)	1171(9)	72(9)
O(8)	3365(1)	745(1)	1775(1)	24(1)	H(7A)	6400(20)	-1600(20)	1844(7)	45(7)
O(9)	7432(1)	1588(1)	890(1)	21(1)	H(7B)	6320(20)	-1196(17)	2292(7)	35(6)
O(10)	6450(1)	3144(1)	1306(1)	22(1)	H(7C)	6860(30)	-460(20)	1965(8)	58(8)
O(11)	8013(1)	1911(1)	1654(1)	21(1)	H(8A)	3090(30)	2000(20)	1416(7)	47(7)
O(12)	6379(1)	567(1)	3540(1)	23(1)	H(8B)	1950(20)	1728(18)	1730(7)	35(6)
O(13)	6467(1)	1854(1)	2865(1)	25(1)	H(8C)	2090(20)	1033(18)	1353(7)	38(6)
O(14)	4697(1)	4381(1)	3402(1)	22(1)	H(9A)	8700(20)	1850(20)	470(8)	50(7)
O(15)	5113(1)	3269(1)	4107(1)	22(1)	H(9B)	9140(30)	2310(20)	910(8)	61(8)
O(16)	2307(1)	1092(1)	3716(1)	24(1)	H(9C)	8160(20)	2910(20)	646(7)	53(8)
O(17)	2299(1)	1836(1)	2932(1)	26(1)	H(10A)	4600(30)	3350(20)	1196(8)	59(9)
C(1)	6445(2)	-4205(2)	183(1)	29(1)	H(10B)	5500(20)	4250(20)	991(7)	45(7)
C(2)	7637(2)	-159(2)	-70(1)	25(1)	H(10C)	5390(20)	3050(20)	812(8)	47(7)
C(3)	7835(3)	-2301(2)	-551(1)	35(1)	H(11A)	8430(30)	3420(30)	1716(10)	86(11)
C(4)	4044(2)	-2722(2)	110(1)	30(1)	H(11B)	9070(30)	2730(20)	2029(10)	69(9)
C(5)	6726(2)	-1852(2)	966(1)	22(1)	H(11C)	9550(50)	2860(40)	1588(14)	149(19)
C(6)	3243(2)	-1203(2)	1178(1)	29(1)	H(12A)	5626(19)	-286(15)	4424(6)	21(5)
C(7)	6220(2)	-974(2)	2001(1)	31(1)	H(12B)	4880(20)	-435(16)	3995(6)	27(5)
C(8)	2575(2)	1422(2)	1550(1)	31(1)	H(13A)	7160(20)	-418(17)	3958(6)	27(5)
C(9)	8414(2)	2192(2)	720(1)	29(1)	H(13B)	7160(20)	801(16)	4077(6)	24(5)
C(10)	5417(2)	3454(2)	1060(1)	32(1)	H(14A)	7962(19)	1369(15)	3446(6)	20(5)
C(11)	8761(3)	2787(2)	1763(1)	35(1)	H(14B)	8101(19)	106(16)	3352(6)	21(5)
C(12)	5408(2)	69(2)	4154(1)	23(1)	H(15A)	6743(19)	329(16)	2778(6)	19(5)
C(13)	6635(2)	255(2)	3945(1)	23(1)	H(15B)	8010(20)	1025(16)	2751(7)	28(6)
C(14)	7518(2)	736(2)	3331(1)	24(1)	H(16A)	5450(20)	1480(15)	2385(6)	18(5)
C(15)	7212(2)	929(2)	2899(1)	25(1)	H(16B)	6780(20)	1954(19)	2280(7)	41(7)
C(16)	6063(2)	2012(2)	2460(1)	27(1)	H(17A)	5400(20)	3263(18)	2134(7)	40(6)
C(17)	5522(2)	3106(2)	2423(1)	30(1)	H(17B)	6150(20)	3616(18)	2532(7)	36(6)
C(18)	4112(2)	4379(2)	2714(1)	28(1)	H(18A)	4210(20)	4787(17)	2466(7)	33(6)
C(19)	4971(2)	4850(2)	3026(1)	27(1)	H(18B)	3230(20)	4476(16)	2799(6)	26(6)
C(20)	5523(2)	4776(2)	3706(1)	26(1)	H(19A)	5900(20)	4733(16)	2956(6)	26(6)
C(21)	5101(2)	4387(2)	4102(1)	26(1)	H(19B)	4790(20)	5615(19)	3047(7)	39(6)
C(22)	4791(2)	2846(2)	4487(1)	22(1)	H(20A)	5460(20)	5583(17)	3716(6)	30(6)
C(23)	5224(2)	1715(2)	4509(1)	20(1)	H(20B)	6380(20)	4540(17)	3654(6)	27(6)
C(24)	3371(2)	737(2)	4334(1)	26(1)	H(21A)	4240(20)	4640(18)	4147(7)	37(6)
C(25)	2537(2)	299(2)	4009(1)	28(1)	H(21B)	5660(20)	4651(18)	4304(7)	35(6)
C(26)	1394(2)	745(2)	3430(1)	28(1)	H(22A)	3860(20)	2917(15)	4530(6)	19(5)
C(27)	1165(2)	1604(2)	3133(1)	27(1)	H(22B)	5250(20)	3240(17)	4695(7)	33(6)
C(28)	2112(2)	2641(2)	2637(1)	27(1)	H(23A)	6100(20)	1731(16)	4471(6)	20(5)
C(29)	3297(2)	2803(2)	2408(1)	27(1)	H(23B)	5030(20)	1445(15)	4792(6)	23(5)
N(1)	5735(2)	1059(1)	1431(1)	25(1)	H(24A)	3410(20)	188(18)	4558(7)	36(6)
N(2)	4345(2)	3250(1)	2642(1)	23(1)	H(24B)	2950(20)	1365(17)	4436(6)	25(5)
N(3)	4641(2)	1027(1)	4207(1)	20(1)	H(25A)	2880(20)	-316(19)	3878(7)	34(6)
N(4)	4012(2)	-278(2)	2876(1)	42(1)	H(25B)	1750(20)	101(17)	4134(7)	30(6)
H(1A)	6080(20)	-4138(18)	-87(7)	37(6)	H(26A)	1690(20)	134(19)	3290(7)	34(6)
H(1B)	5920(30)	-4730(20)	338(8)	58(8)	H(26C)	630(20)	578(18)	3567(7)	40(7)
H(1C)	7320(20)	-4465(18)	154(7)	38(6)	H(27A)	850(20)	2258(17)	3267(6)	26(5)

H(2A)	8430(30)	-587(19)	-142(7)	47(7)	H(27B)	510(20)	1379(16)	2919(7)	32(6)
H(2B)	7570(20)	445(18)	-275(7)	35(6)	H(28A)	1780(20)	3285(18)	2787(6)	30(6)
H(2C)	7770(20)	151(18)	211(7)	42(7)	H(28B)	1440(20)	2391(17)	2453(7)	37(6)
H(3A)	7280(30)	-1720(30)	-671(9)	78(10)	H(29A)	3588(19)	2137(16)	2293(6)	22(5)
H(3B)	8610(40)	-1920(30)	-596(12)	124(15)	H(29B)	3120(20)	3279(17)	2174(6)	26(5)
H(3C)	7650(30)	-2850(30)	-702(10)	87(11)					

Tabelle 124. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{K@2.2.2-crypt})\text{K}]\{\text{[Si(OCH}_3)_5\}\{\text{N[Si(OCH}_3)_3]_2\}\} \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	20(1)	20(1)	17(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)	C(7)	30(1)	40(1)	23(1)	3(1)	-1(1)	5(1)
K(2)	20(1)	19(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	1(1)	C(8)	24(1)	37(1)	32(1)	-3(1)	-1(1)	3(1)
Si(1)	17(1)	18(1)	17(1)	0(1)	0(1)	0(1)	C(9)	29(1)	33(1)	24(1)	-1(1)	10(1)	-11(1)
Si(2)	19(1)	20(1)	18(1)	1(1)	2(1)	-4(1)	C(10)	25(1)	28(1)	43(1)	0(1)	-6(1)	6(1)
Si(3)	17(1)	16(1)	18(1)	0(1)	2(1)	-2(1)	C(11)	37(2)	28(1)	38(1)	1(1)	-14(1)	-10(1)
O(1)	28(1)	16(1)	21(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)	C(12)	23(1)	18(1)	28(1)	2(1)	2(1)	1(1)
O(2)	17(1)	21(1)	21(1)	3(1)	0(1)	-4(1)	C(13)	25(1)	20(1)	23(1)	1(1)	0(1)	4(1)
O(3)	24(1)	29(1)	20(1)	0(1)	4(1)	3(1)	C(14)	19(1)	27(1)	26(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
O(4)	18(1)	27(1)	28(1)	7(1)	-2(1)	-6(1)	C(15)	22(1)	28(1)	26(1)	-4(1)	4(1)	5(1)
O(5)	30(1)	19(1)	15(1)	1(1)	0(1)	-1(1)	C(16)	29(1)	36(1)	17(1)	-2(1)	3(1)	5(1)
O(6)	23(1)	23(1)	23(1)	-2(1)	5(1)	-8(1)	C(17)	35(1)	33(1)	21(1)	5(1)	5(1)	3(1)
O(7)	22(1)	35(1)	32(1)	13(1)	0(1)	-4(1)	C(18)	39(2)	24(1)	22(1)	2(1)	-2(1)	4(1)
O(8)	23(1)	28(1)	22(1)	-1(1)	5(1)	0(1)	C(19)	36(2)	23(1)	23(1)	3(1)	3(1)	-3(1)
O(9)	21(1)	22(1)	20(1)	-2(1)	4(1)	-5(1)	C(20)	26(1)	25(1)	28(1)	1(1)	-7(1)	-4(1)
O(10)	20(1)	18(1)	27(1)	0(1)	-2(1)	1(1)	C(21)	34(1)	17(1)	26(1)	-2(1)	-7(1)	-3(1)
O(11)	23(1)	19(1)	22(1)	-1(1)	-3(1)	-3(1)	C(22)	23(1)	24(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
O(12)	19(1)	27(1)	22(1)	1(1)	1(1)	2(1)	C(23)	20(1)	22(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
O(13)	26(1)	29(1)	20(1)	-3(1)	1(1)	5(1)	C(24)	21(1)	32(1)	26(1)	5(1)	4(1)	-4(1)
O(14)	23(1)	23(1)	21(1)	1(1)	-1(1)	-5(1)	C(25)	24(1)	26(1)	34(1)	8(1)	-1(1)	-7(1)
O(15)	27(1)	18(1)	21(1)	1(1)	4(1)	-1(1)	C(26)	22(1)	28(1)	36(1)	-2(1)	-6(1)	-6(1)
O(16)	23(1)	22(1)	28(1)	2(1)	-6(1)	-3(1)	C(27)	22(1)	28(1)	32(1)	-3(1)	-5(1)	-1(1)
O(17)	23(1)	27(1)	28(1)	1(1)	-2(1)	4(1)	C(28)	29(1)	27(1)	25(1)	1(1)	-7(1)	7(1)
C(1)	37(2)	20(1)	29(1)	-5(1)	-6(1)	0(1)	C(29)	33(1)	28(1)	20(1)	-2(1)	-4(1)	6(1)
C(2)	22(1)	26(1)	29(1)	4(1)	3(1)	-5(1)	N(1)	26(1)	24(1)	26(1)	1(1)	0(1)	-7(1)
C(3)	39(2)	44(1)	23(1)	-4(1)	8(1)	0(1)	N(2)	27(1)	23(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	4(1)
C(4)	20(1)	30(1)	39(1)	6(1)	1(1)	-6(1)	N(3)	16(1)	20(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(5)	24(1)	26(1)	16(1)	2(1)	2(1)	3(1)	N(4)	30(1)	33(1)	61(2)	-8(1)	1(1)	-2(1)
C(6)	28(1)	30(1)	29(1)	1(1)	-3(1)	-13(1)							

$$\text{K}_2\{[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}\} \cdot \text{NH}_3$$

Tabelle 125. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_2\{[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}\} \cdot \text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	2105(1)	7749(1)	1960(1)	32(1)	H(7D)	3392	7424	2391	110(30)
K(2)	1931(1)	3492(1)	1658(1)	34(1)	H(7E)	3381	8621	2328	100(30)
K(3)	7115(1)	7574(1)	1945(1)	34(1)	H(8A)	396	6952	407	65
K(4)	6951(1)	3285(1)	1645(1)	37(1)	H(8B)	863	7786	365	65
Si(1)	1194(1)	5719(1)	1424(1)	31(1)	H(8C)	8407	7355	2404	57(18)
Si(2)	2101(1)	770(1)	2055(1)	29(1)	H(8D)	8374	8537	2309	70(20)
Si(3)	3120(1)	2034(1)	1925(1)	32(1)	H(8E)	8478	7820	1997	140(40)
Si(4)	6235(1)	5520(1)	1377(1)	32(1)	H(9A)	-213	8404	409	117
Si(5)	7101(1)	576(1)	2063(1)	30(1)	H(9B)	12	8521	-62	117
Si(6)	8137(1)	1797(1)	1953(1)	35(1)	H(9C)	256	9266	406	117
O(1)	1925(1)	5724(2)	1475(1)	30(1)	H(10A)	445	5076	530	68
O(2)	503(1)	5783(3)	1388(1)	42(1)	H(10B)	476	3839	705	68
O(3)	1194(1)	7029(2)	1246(1)	34(1)	H(11A)	1048	4744	80	95
O(4)	1138(1)	4694(3)	1014(1)	36(1)	H(11B)	538	3945	-84	95
O(5)	1528(1)	1515(2)	1904(1)	35(1)	H(12A)	1586	3318	512	116
O(6)	1995(1)	-166(2)	1614(1)	33(1)	H(12B)	1343	2992	-49	116
O(7)	3519(1)	2827(3)	2338(1)	40(1)	H(12C)	1074	2516	356	116
O(8)	2886(1)	2769(3)	1425(1)	39(1)	H(13A)	881	1030	2113	60
O(9)	3553(2)	1150(3)	1811(1)	48(1)	H(13B)	991	328	1675	60
O(10)	6970(1)	5557(2)	1467(1)	32(1)	H(14A)	614	2559	1550	91
O(11)	5537(1)	5546(3)	1309(1)	42(1)	H(14B)	686	1801	1116	91
O(12)	6227(1)	6835(2)	1211(1)	37(1)	H(15A)	-41	731	1160	174
O(13)	6214(1)	4511(3)	965(1)	37(1)	H(15B)	-245	1959	1151	174
O(14)	6518(1)	1296(3)	1935(1)	41(1)	H(15C)	-77	1305	1655	174
O(15)	6993(1)	-330(2)	1611(1)	34(1)	H(16A)	2100	806	1086	50
O(16)	8552(1)	2527(3)	2381(1)	45(1)	H(16B)	1482	406	1005	50
O(17)	8537(2)	849(3)	1828(1)	52(1)	H(17A)	1737	8641	828	61
O(18)	7943(1)	2574(3)	1459(1)	41(1)	H(17B)	2355	9041	909	61
N(1)	1381(2)	5298(3)	2028(2)	34(1)	H(18A)	1451	-137	152	120
N(2)	2608(2)	1626(3)	2116(1)	32(1)	H(18B)	1892	-973	59	120
N(3)	2151(2)	-12(3)	2566(1)	32(1)	H(18C)	2070	238	230	120
N(4)	6391(2)	5075(3)	1983(2)	36(1)	H(19A)	4207	2733	2889	99
N(5)	7595(2)	1453(3)	2124(1)	35(1)	H(19B)	4258	2172	2396	99
N(6)	7164(2)	-242(3)	2562(2)	35(1)	H(20A)	4164	4400	2490	134
N(7)	3303(2)	8037(4)	2204(2)	47(1)	H(20B)	4318	3768	2054	134
N(8)	8299(2)	7883(4)	2187(2)	49(1)	H(21A)	5009	3796	3044	147
C(1)	2089(2)	5867(4)	1043(2)	40(1)	H(21B)	5131	4480	2608	147
C(2)	2673(3)	6166(6)	1131(2)	62(2)	H(21C)	5163	3185	2604	147
C(3)	2829(3)	6325(6)	649(2)	64(2)	H(22A)	3593	2732	1243	56
C(4)	205(2)	4935(5)	1522(3)	63(2)	H(22B)	3337	3922	1227	56
C(5)	-398(3)	5200(6)	1381(3)	71(2)	H(23A)	2666	3504	511	57

C(6)	-539(3)	6166(7)	1644(3)	95(3)	H(23B)	2870	2272	537	57
C(7)	748(2)	7741(4)	1054(2)	41(1)	H(24A)	3503	4087	383	96
C(8)	550(3)	7680(5)	504(2)	54(2)	H(24B)	3217	3230	-29	96
C(9)	111(3)	8547(6)	295(3)	78(2)	H(24C)	3715	2861	419	96
C(10)	687(2)	4438(5)	612(2)	57(2)	H(25A)	3145	625	1152	73
C(11)	865(3)	4116(6)	185(2)	79(2)	H(25B)	3175	-239	1578	73
C(12)	1252(3)	3149(6)	257(3)	77(2)	H(26A)	4119	-466	1652	113
C(13)	994(2)	1070(4)	1807(2)	50(1)	H(26B)	4063	340	1202	113
C(14)	586(3)	1804(6)	1428(3)	76(2)	H(27A)	3501	-1665	1122	165
C(15)	5(3)	1416(8)	1341(4)	116(3)	H(27B)	4057	-1499	970	165
C(16)	1869(2)	177(4)	1115(2)	41(1)	H(27C)	3514	-882	677	165
C(17)	1968(3)	9270(4)	798(2)	51(2)	H(28A)	7037	6497	921	47
C(18)	1833(4)	-368(6)	261(2)	80(2)	H(28B)	7010	5232	795	47
C(19)	4111(3)	2809(7)	2529(3)	82(2)	H(29A)	7891	5020	1297	84
C(20)	4355(4)	3757(9)	2409(4)	112(3)	H(29B)	7917	6291	1412	84
C(21)	4972(3)	3809(8)	2693(3)	98(3)	H(30A)	7818	5390	464	102
C(22)	3248(2)	3151(5)	1150(2)	47(1)	H(30B)	8361	5936	799	102
C(23)	2991(2)	3030(5)	610(2)	47(1)	H(30C)	7833	6663	572	102
C(24)	3392(3)	3329(6)	320(2)	64(2)	H(31A)	5282	4693	1795	67
C(25)	3386(3)	314(5)	1455(2)	61(2)	H(31B)	5408	3974	1369	67
C(26)	3867(4)	-210(6)	1344(3)	94(3)	H(32A)	4461	4068	1235	94
C(27)	3722(4)	-1144(6)	998(3)	110(4)	H(32B)	4620	4718	805	94
C(28)	7166(2)	5773(4)	1052(2)	39(1)	H(33A)	4471	5781	1658	157
C(29)	7760(2)	5740(7)	1161(2)	70(2)	H(33B)	4002	5733	1155	157
C(30)	7961(3)	5951(6)	708(2)	68(2)	H(33C)	4554	6383	1186	157
C(31)	5248(2)	4665(5)	1440(2)	56(2)	H(34A)	5895	8299	1143	54
C(32)	4654(2)	4714(6)	1160(3)	78(2)	H(34B)	5483	7351	1188	54
C(33)	4397(3)	5746(7)	1303(4)	105(3)	H(35A)	5383	6821	391	66
C(34)	5778(2)	7552(4)	1038(2)	45(1)	H(35B)	5863	7616	342	66
C(35)	5557(3)	7532(5)	493(2)	55(2)	H(36A)	4844	8376	469	121
C(36)	5138(3)	8434(6)	308(3)	81(2)	H(36B)	4985	8361	-46	121
C(37)	5791(2)	4258(5)	542(2)	56(2)	H(36C)	5317	9141	381	121
C(38)	6017(3)	3792(5)	149(2)	67(2)	H(37A)	5581	4923	419	68
C(39)	6352(3)	2797(5)	286(2)	63(2)	H(37B)	5539	3729	627	68
C(40)	6007(2)	796(5)	1928(3)	71(2)	H(38A)	5708	3626	-138	80
C(41)	5541(3)	1528(8)	1712(4)	121(4)	H(38B)	6243	4352	49	80
C(42)	5277(7)	1458(9)	1271(5)	251(11)	H(39A)	6677	2963	551	95
C(43)	6841(2)	46(4)	1116(2)	41(1)	H(39B)	6463	2532	3	95
C(44)	6936(3)	9180(4)	774(2)	46(1)	H(39C)	6136	2238	394	95
C(45)	6768(4)	-411(6)	247(2)	75(2)	H(40A)	6004	608	2266	85
C(46)	9123(3)	2555(11)	2502(4)	145(5)	H(40B)	5966	117	1737	85
C(47)	9445(4)	3188(16)	2501(8)	273(11)	H(41A)	5275	1443	1907	145
C(48)	10068(3)	3049(12)	2685(4)	154(6)	H(41B)	5682	2279	1765	145
C(49)	8334(3)	96(4)	1437(2)	49(1)	H(42A)	5329	736	1148	377
C(50)	8782(3)	-428(6)	1289(3)	75(2)	H(42B)	5408	2007	1082	377
C(51)	8617(3)	-1296(6)	922(3)	76(2)	H(42C)	4889	1575	1241	377
C(52)	8336(2)	2887(5)	1206(2)	49(1)	H(43A)	7059	696	1088	49

C(53)	8091(3)	2867(5)	667(2)	54(1)	H(43B)	6451	254	1022	49
C(54)	8522(3)	3173(6)	395(2)	74(2)	H(44A)	6721	8527	803	55
H(1A)	1862	6441	843	48	H(44B)	7327	8976	865	55
H(1B)	2022	5187	852	48	H(45A)	6385	-179	162	112
H(1C)	1134	5394	2169	80(20)	H(45B)	6811	-995	27	112
H(1D)	1655	5494	2239	90(30)	H(45C)	6999	203	214	112
H(2A)	2903	5589	1325	75	H(46A)	9231	2283	2842	174
H(2B)	2744	6845	1323	75	H(46B)	9214	1961	2304	174
H(3A)	2786	5638	470	96	H(47A)	9356	3813	2683	327
H(3B)	3210	6564	720	96	H(47B)	9373	3427	2157	327
H(3C)	2591	6874	450	96	H(48A)	10199	3373	3010	231
H(3D)	1881	-513	2592	30(12)	H(48B)	10242	3409	2459	231
H(3E)	2394	160	2870	54(16)	H(48C)	10159	2276	2702	231
H(4A)	334	4818	1879	75	H(49A)	8095	482	1155	59
H(4B)	266	4258	1358	75	H(49B)	8112	-464	1543	59
H(4C)	6682	5355	2185	35(13)	H(50A)	9041	-736	1582	90
H(4D)	6138	5288	2155	67(19)	H(50B)	8980	134	1156	90
H(5A)	-520	5337	1026	85	H(51A)	8436	-1876	1053	115
H(5B)	-602	4563	1451	85	H(51B)	8941	-1587	842	115
H(6A)	-434	6026	1996	143	H(51C)	8365	-1002	626	115
H(6B)	-933	6299	1532	143	H(52A)	8651	2385	1293	58
H(6C)	-342	6803	1575	143	H(52B)	8471	3625	1308	58
H(6D)	6866	-654	2601	48(15)	H(53A)	7783	3386	579	65
H(6E)	7331	2	2828	44(16)	H(53B)	7946	2135	566	65
H(7A)	862	8493	1152	49	H(54A)	8663	3901	493	112
H(7B)	444	7552	1195	49	H(54B)	8353	3159	42	112
H(7C)	3454	7892	1990	53(17)	H(54C)	8824	2651	478	112

Tabelle 126. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_2\{[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4(\text{NH}_2)]\{[\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}\} \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	38(1)	27(1)	32(1)	2(1)	9(1)	0(1)	C(10)	48(3)	52(3)	54(3)	-11(3)	-12(3)	-1(3)
K(2)	34(1)	28(1)	41(1)	5(1)	11(1)	3(1)	C(11)	88(5)	93(5)	44(4)	-6(3)	-4(3)	-30(4)
K(3)	42(1)	29(1)	31(1)	2(1)	7(1)	0(1)	C(12)	77(5)	101(6)	62(4)	-34(4)	33(4)	-20(4)
K(4)	38(1)	31(1)	39(1)	4(1)	8(1)	3(1)	C(13)	35(3)	39(3)	76(4)	-4(3)	16(3)	-4(2)
Si(1)	29(1)	28(1)	34(1)	2(1)	7(1)	1(1)	C(14)	56(4)	65(4)	105(6)	18(4)	20(4)	12(3)
Si(2)	34(1)	23(1)	29(1)	0(1)	9(1)	-2(1)	C(15)	28(3)	133(8)	175(10)	5(7)	7(4)	-3(4)
Si(3)	32(1)	32(1)	33(1)	1(1)	13(1)	4(1)	C(16)	57(3)	37(3)	28(3)	3(2)	7(2)	-3(2)
Si(4)	32(1)	31(1)	31(1)	2(1)	5(1)	-1(1)	C(17)	76(4)	45(3)	36(3)	-13(2)	23(3)	-14(3)
Si(5)	36(1)	26(1)	27(1)	-1(1)	8(1)	0(1)	C(18)	132(7)	79(5)	34(3)	-9(3)	31(4)	-19(5)
Si(6)	38(1)	36(1)	32(1)	-2(1)	11(1)	4(1)	C(19)	45(4)	103(6)	99(6)	-8(4)	22(4)	-14(4)
O(1)	30(2)	35(2)	26(2)	2(1)	7(1)	-1(1)	C(20)	88(6)	120(8)	115(7)	-3(6)	5(5)	-39(6)
O(2)	31(2)	37(2)	58(2)	7(2)	13(2)	0(1)	C(21)	55(4)	150(8)	82(5)	-3(5)	7(4)	-44(5)
O(3)	34(2)	29(2)	41(2)	8(1)	10(2)	2(1)	C(22)	49(3)	54(3)	42(3)	9(2)	21(2)	-8(2)
O(4)	33(2)	33(2)	35(2)	-1(1)	0(1)	-1(1)	C(23)	51(3)	60(3)	32(3)	7(2)	14(2)	-10(3)
O(5)	31(2)	30(2)	42(2)	-3(1)	6(2)	-2(1)	C(24)	68(4)	87(5)	44(3)	12(3)	27(3)	-3(3)

O(6)	44(2)	28(2)	26(2)	0(1)	9(2)	-2(1)	C(25)	86(5)	40(3)	72(4)	4(3)	49(4)	13(3)
O(7)	33(2)	47(2)	42(2)	-7(2)	11(2)	-7(2)	C(26)	130(7)	80(5)	96(6)	-9(4)	72(6)	29(5)
O(8)	43(2)	44(2)	35(2)	10(1)	18(2)	1(2)	C(27)	196(11)	72(5)	89(6)	0(4)	87(7)	47(6)
O(9)	45(2)	50(2)	52(2)	-5(2)	19(2)	16(2)	C(28)	38(3)	51(3)	30(3)	6(2)	10(2)	1(2)
O(10)	30(2)	35(2)	31(2)	2(1)	5(1)	-1(1)	C(29)	42(3)	132(6)	42(3)	3(3)	22(3)	3(4)
O(11)	31(2)	38(2)	53(2)	8(2)	7(2)	-2(2)	C(30)	55(4)	109(5)	45(3)	3(3)	24(3)	-4(4)
O(12)	31(2)	31(2)	46(2)	5(1)	4(2)	2(1)	C(31)	37(3)	51(3)	76(4)	9(3)	8(3)	-9(2)
O(13)	40(2)	33(2)	34(2)	-2(1)	0(1)	-2(1)	C(32)	39(3)	88(5)	101(5)	23(4)	8(3)	-12(3)
O(14)	40(2)	36(2)	43(2)	-4(1)	5(2)	7(2)	C(33)	41(4)	109(7)	165(9)	36(6)	28(5)	12(4)
O(15)	44(2)	31(2)	26(2)	-2(1)	7(2)	-1(1)	C(34)	42(3)	32(3)	65(4)	7(2)	20(3)	7(2)
O(16)	33(2)	56(2)	45(2)	-10(2)	12(2)	-6(2)	C(35)	45(4)	60(4)	51(4)	11(3)	-2(3)	9(3)
O(17)	53(2)	60(2)	43(2)	-9(2)	15(2)	15(2)	C(36)	61(5)	68(5)	91(6)	25(4)	-17(4)	8(3)
O(18)	37(2)	50(2)	40(2)	10(2)	19(2)	5(2)	C(37)	52(3)	56(4)	47(3)	-6(3)	-11(3)	-1(3)
N(1)	31(2)	36(2)	35(2)	2(2)	10(2)	3(2)	C(38)	94(5)	70(4)	28(3)	-4(3)	3(3)	-29(4)
N(2)	35(2)	26(2)	33(2)	1(2)	9(2)	-1(2)	C(39)	69(4)	76(4)	48(3)	-18(3)	24(3)	-6(3)
N(3)	35(2)	33(2)	30(2)	2(2)	9(2)	-3(2)	C(40)	32(3)	57(4)	112(6)	-32(4)	0(3)	2(3)
N(4)	37(2)	37(2)	34(2)	1(2)	9(2)	-4(2)	C(41)	62(5)	124(7)	139(8)	-70(6)	-39(5)	47(5)
N(5)	44(3)	31(2)	30(2)	1(2)	12(2)	-3(2)	C(42)	360(20)	89(8)	162(11)	-43(7)	-171(13)	86(11)
N(6)	41(2)	31(2)	32(2)	-2(2)	9(2)	-5(2)	C(43)	58(3)	34(3)	28(3)	2(2)	9(2)	-2(2)
N(7)	53(3)	49(3)	44(3)	6(2)	20(2)	1(2)	C(44)	60(4)	44(3)	33(3)	-6(2)	13(3)	-7(3)
N(8)	55(3)	40(3)	52(3)	6(2)	14(2)	-3(2)	C(45)	118(6)	70(4)	38(3)	-5(3)	24(4)	-17(4)
C(1)	39(3)	45(3)	37(3)	3(2)	12(2)	-3(2)	C(46)	42(5)	241(13)	156(9)	-130(9)	33(5)	-54(6)
C(2)	48(3)	100(5)	38(3)	3(3)	10(3)	-6(3)	C(47)	48(6)	350(30)	380(30)	-70(20)	-16(10)	-85(11)
C(3)	50(3)	102(5)	47(3)	2(3)	25(3)	-9(3)	C(48)	54(5)	297(16)	98(7)	31(8)	-1(5)	-74(7)
C(4)	44(3)	45(3)	104(5)	14(3)	28(3)	-10(3)	C(49)	65(4)	43(3)	42(3)	-3(2)	20(3)	4(3)
C(5)	50(4)	93(5)	70(4)	2(4)	19(3)	-21(4)	C(50)	70(4)	82(5)	89(5)	-30(4)	49(4)	-15(4)
C(6)	61(4)	104(6)	137(7)	5(5)	54(5)	15(4)	C(51)	96(5)	66(4)	74(5)	-16(3)	34(4)	7(4)
C(7)	39(3)	35(3)	48(3)	8(2)	12(2)	12(2)	C(52)	52(3)	57(3)	42(3)	1(2)	24(3)	-11(3)
C(8)	53(4)	50(3)	53(4)	9(3)	3(3)	3(3)	C(53)	52(3)	68(4)	45(3)	8(3)	18(3)	-5(3)
C(9)	72(5)	73(5)	77(5)	31(4)	-2(4)	19(4)	C(54)	72(5)	113(6)	47(4)	15(3)	29(3)	-8(4)



Tabelle 127. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_2\{[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}\}$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	1763(1)	817(1)	425(1)	56(1)	H(6B1)	-4393	2076	-1965	169
Cs(2)	-701(1)	1909(1)	-1587(1)	55(1)	H(6B2)	-4493	1503	-2307	169
Si(1)	-1433(1)	602(1)	-988(1)	45(1)	H(6B3)	-3441	1816	-2167	169
Si(2)	-250(1)	600(1)	-2509(2)	54(1)	H(7A)	-1500	-361	-2940	84
Si(3)	2376(1)	2104(1)	1127(1)	47(1)	H(7B)	-301	-433	-2866	84
N(1)	-814(4)	407(2)	332(4)	53(1)	H(8A)	-1543	-935	-4262	112
N(2)	-550(4)	680(2)	-1490(4)	50(1)	H(8B)	-1049	-526	-4769	112
O(1)	-2438(3)	194(1)	-1638(3)	49(1)	H(9A)	-3138	-425	-4772	174
O(2)	-2073(3)	1126(1)	-984(3)	50(1)	H(9B)	-2977	-613	-5803	174

O(3)	-984(4)	213(2)	-3503(4)	64(1)	H(9C)	-2651	-58	-5368	174
O(4)	1030(4)	391(2)	-2006(4)	60(1)	H(10A)	1923	578	-2774	87
O(5)	-318(4)	1124(2)	-3158(4)	72(1)	H(10B)	1010	168	-3402	87
O(6)	2965(3)	2143(1)	2560(3)	54(1)	H(11A)	2029	-430	-2068	90
O(7)	1756(3)	2032(1)	-298(3)	49(1)	H(11B)	2723	-217	-2663	90
O(8)	2534(3)	2721(1)	1134(3)	57(1)	H(12A)	3610	334	-1122	133
O(9)	3382(3)	1723(1)	1164(3)	52(1)	H(12B)	3897	-241	-851	133
O(10)	1201(3)	1857(2)	1038(3)	57(1)	H(12C)	3032	23	-522	133
C(1)	-3216(5)	289(2)	-2750(5)	57(1)	H(13A)	-819	1381	-4487	57
C(2)	-4114(5)	-94(3)	-3105(5)	66(2)	H(13B)	571	1358	-3935	57
C(3)	4781(6)	73(3)	2460(6)	79(2)	H(13C)	-1264	1195	-4963	85
C(4)	-2857(5)	1136(2)	-542(6)	61(2)	H(13D)	117	1173	-4517	85
C(5)	-3452(9)	1629(4)	-771(10)	105(3)	H(14A)	-258	1200	-4825	61
C(6A)	-3880(120)	1880(70)	-1600(200)	280(100)	H(14B)	1076	1342	-4295	61
C(6B)	-3986(18)	1767(10)	-1890(19)	113(8)	H(15A)	312	2182	-4477	200
C(7)	-1042(7)	-304(2)	-3327(5)	70(2)	H(15B)	545	1902	-3363	200
C(8)	-1526(9)	-575(3)	-4401(6)	94(3)	H(15C)	-668	1917	-4331	200
C(9)	-2675(10)	-403(4)	-5152(7)	116(4)	H(15D)	-477	2102	-4870	265
C(10)	1560(6)	277(3)	-2676(7)	73(2)	H(15E)	-280	1898	-5870	265
C(11)	2402(6)	-130(3)	-2160(7)	75(2)	H(15F)	711	2138	-4836	265
C(12)	3315(6)	9(4)	-1068(8)	89(2)	H(16A)	3582	1473	3012	80
C(13A)	-120(30)	1275(9)	-3890(30)	48(7)	H(16B)	2410	1548	2998	80
C(13B)	-532(17)	1106(8)	-4390(19)	71(6)	H(17A)	3954	1507	4796	111
C(14)	312(14)	1461(6)	-4575(12)	50(5)	H(17B)	4310	2039	4548	111
C(15A)	50(30)	1937(10)	-5080(20)	176(12)	H(18A)	2345	1844	4643	129
C(15B)	111(11)	1898(5)	-4156(10)	133(5)	H(18B)	2746	2377	4449	129
C(16)	3125(6)	1708(3)	3187(5)	67(2)	H(18C)	3391	2099	5590	129
C(17)	3674(8)	1821(4)	4394(6)	93(3)	H(18D)	3963	1747	5848	130
C(18A)	2985(11)	2053(5)	4801(10)	86(4)	H(18E)	4028	1249	5241	130
C(18B)	3630(20)	1561(10)	5164(19)	87(9)	H(18F)	2865	1488	4987	130
C(19)	2347(5)	2112(2)	-916(5)	55(1)	H(19A)	3060	2265	-443	66
C(20)	2550(5)	1634(3)	-1408(6)	62(2)	H(19B)	1937	2348	-1511	66
C(21)	3130(7)	1741(3)	-2121(7)	82(2)	H(20A)	3001	1405	-815	75
C(22)	2012(6)	3058(2)	249(6)	66(2)	H(20B)	1842	1469	-1851	75
C(23)	-3204(6)	1455(2)	-4304(6)	67(2)	H(21A)	2672	1959	-2723	122
C(24)	-3732(7)	1068(3)	-5211(7)	84(2)	H(21B)	3258	1429	-2414	122
C(25)	4518(5)	1804(3)	1811(6)	66(2)	H(21C)	3831	1904	-1684	122
C(26)	5179(6)	1484(3)	1445(7)	83(2)	H(22A)	1314	2915	-290	79
C(27)	6393(5)	1553(3)	2058(7)	77(2)	H(22B)	2486	3119	-118	79
C(28)	623(6)	2039(3)	1619(7)	80(2)	H(23A)	-3692	1519	-3954	81
C(29)	-92(8)	1656(4)	1704(8)	106(3)	H(23B)	-2505	1322	-3743	81
C(30)	-789(8)	1850(5)	2232(10)	123(4)	H(24A)	-4442	1192	-5748	126
H(1A)	-2845	274	-3231	68	H(24B)	-3837	758	-4897	126
H(1B)	-3531	625	-2808	68	H(24C)	-3256	1009	-5567	126
H(1C)	-260(80)	200(40)	680(70)	100(30)	H(25A)	4705	1731	2582	79
H(1D)	-1240(70)	390(30)	680(70)	90(30)	H(25B)	4693	2157	1759	79
H(2A)	-3786	-428	-3024	79	H(26A)	4958	1550	664	100

H(2B)	−4608	−43	−3886	79	H(26B)	5004	1133	1512	100
H(3A)	5313	345	2689	119	H(27A)	6588	1891	1938	116
H(3B)	4293	106	1681	119	H(27B)	6765	1313	1799	116
H(3C)	5167	−245	2592	119	H(27C)	6620	1502	2837	116
H(4A)	−2478	1080	254	73	H(28A)	182	2331	1237	95
H(4B)	−3393	864	−869	73	H(28B)	1151	2144	2358	95
H(5A)	−4032	1576	−530	126	H(29A)	357	1375	2138	127
H(5B)	−2919	1855	−224	126	H(29B)	−574	1530	967	127
H(6A1)	−3584	2219	−1384	415	H(30A)	−317	1993	2944	185
H(6A2)	−4668	1889	−1778	415	H(30B)	−1215	1576	2326	185
H(6A3)	−3738	1745	−2143	415	H(30C)	−1287	2105	1767	185

Tabelle 128. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_2\{[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5]\{\text{N}[\text{Si}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NH}_2)]\}\}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	56(1)	37(1)	71(1)	1(1)	24(1)	−4(1)
Cs(2)	43(1)	38(1)	78(1)	8(1)	22(1)	2(1)
Si(1)	43(1)	36(1)	58(1)	−1(1)	23(1)	0(1)
Si(2)	57(1)	45(1)	69(1)	11(1)	37(1)	10(1)
Si(3)	42(1)	39(1)	60(1)	−4(1)	23(1)	−4(1)
N(1)	52(3)	49(3)	60(3)	−2(2)	25(2)	4(2)
N(2)	52(2)	39(2)	66(3)	−1(2)	32(2)	2(2)
O(1)	48(2)	41(2)	54(2)	1(2)	19(2)	−3(2)
O(2)	45(2)	41(2)	70(2)	2(2)	31(2)	1(2)
O(3)	81(3)	56(2)	60(2)	10(2)	36(2)	12(2)
O(4)	69(2)	58(2)	73(3)	17(2)	49(2)	20(2)
O(5)	70(3)	59(2)	100(4)	33(3)	49(3)	13(2)
O(6)	49(2)	49(2)	62(2)	−8(2)	23(2)	−8(2)
O(7)	44(2)	46(2)	60(2)	−4(2)	25(2)	−5(2)
O(8)	55(2)	40(2)	68(2)	−1(2)	21(2)	−2(2)
O(9)	50(2)	45(2)	60(2)	−3(2)	22(2)	−1(2)
O(10)	47(2)	62(2)	65(2)	−14(2)	28(2)	−11(2)
C(1)	59(3)	56(3)	55(3)	−3(3)	24(3)	−11(3)
C(2)	63(4)	72(4)	61(4)	−10(3)	24(3)	−20(3)
C(3)	61(4)	108(6)	69(4)	−7(4)	29(3)	−31(4)
C(4)	58(3)	60(3)	76(4)	−6(3)	40(3)	3(3)
C(5)	98(6)	103(7)	140(9)	25(7)	77(7)	28(5)
C(6A)	240(110)	250(110)	500(200)	330(140)	330(140)	190(90)
C(6B)	84(11)	145(15)	127(18)	55(16)	62(13)	47(10)
C(7)	100(5)	51(3)	56(4)	0(3)	32(4)	9(3)
C(8)	141(8)	69(4)	65(4)	−12(4)	41(5)	17(5)
C(9)	162(10)	91(6)	64(5)	−15(5)	21(6)	14(6)
C(10)	80(4)	73(4)	90(5)	15(4)	61(4)	18(4)
C(11)	74(4)	75(4)	103(5)	9(4)	63(4)	18(4)
C(12)	66(4)	105(6)	106(6)	7(5)	46(4)	19(4)
C(13A)	61(14)	42(10)	44(14)	−18(10)	26(12)	−11(9)

C(13B)	95(9)	67(10)	58(11)	18(9)	41(9)	0(8)
C(14)	64(10)	52(9)	47(9)	14(7)	35(7)	6(7)
C(15A)	230(30)	170(20)	160(20)	39(19)	110(20)	10(20)
C(15B)	125(9)	118(9)	106(8)	-19(7)	5(7)	50(7)
C(16)	69(4)	65(4)	59(3)	-3(3)	21(3)	-26(3)
C(17)	93(6)	120(7)	59(4)	0(4)	27(4)	-37(5)
C(18A)	99(9)	97(9)	70(7)	-15(7)	43(7)	-28(7)
C(18B)	79(15)	100(18)	78(15)	23(13)	32(12)	-31(13)
C(19)	47(3)	53(3)	66(3)	1(3)	25(3)	-6(2)
C(20)	59(3)	66(4)	70(4)	0(3)	35(3)	0(3)
C(21)	74(4)	98(5)	89(5)	-4(4)	50(4)	-8(4)
C(22)	65(4)	43(3)	70(4)	-1(3)	13(3)	7(3)
C(23)	61(4)	48(3)	75(4)	4(3)	13(3)	-6(3)
C(24)	92(5)	51(4)	83(5)	1(4)	13(4)	-13(4)
C(25)	47(3)	68(4)	72(4)	-9(3)	16(3)	6(3)
C(26)	55(4)	97(5)	97(5)	-23(5)	33(4)	1(4)
C(27)	56(4)	90(5)	89(5)	-10(4)	35(4)	8(3)
C(28)	61(4)	104(6)	85(5)	-21(4)	42(4)	-13(4)
C(29)	83(5)	141(9)	110(7)	-50(6)	58(5)	-51(6)
C(30)	92(6)	159(10)	155(10)	-74(8)	87(7)	-52(7)

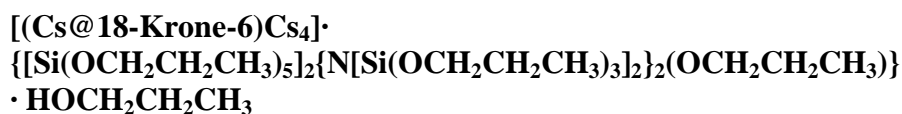


Tabelle 129. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
 [(Cs@18-Krone-6)Cs₄]{[Si(OCH₂CH₂CH₃)₅]₂{N[Si(OCH₂CH₂CH₃)₃]₂(OCH₂CH₂CH₃)}
 • HOCH₂CH₂CH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	2138(1)	8274(1)	3068(1)	35(1)	H(17A)	-2897	9398	-570	56
Cs(2)	114(1)	9439(1)	2287(1)	32(1)	H(17B)	-2555	10172	40	56
Cs(3)	-494(1)	6206(1)	2730(1)	34(1)	H(18A)	-4396	9308	-555	105
Cs(4)	-2543(1)	7378(1)	1843(1)	33(1)	H(18B)	-3919	10260	-487	105
Cs(5)	-4032(1)	3656(1)	2816(1)	29(1)	H(18C)	-4088	10021	83	105
Si(1)	2616(1)	10438(1)	2925(1)	25(1)	H(19A)	376	9618	1034	47
Si(2)	-1745(1)	8576(1)	827(1)	30(1)	H(19B)	-463	9705	596	47
Si(3)	-2189(1)	9766(1)	1916(1)	32(1)	H(20A)	492	8504	226	61
Si(4)	1869(1)	5997(1)	2967(1)	32(1)	H(20B)	688	9400	126	61
Si(5)	1751(1)	7085(1)	4179(1)	33(1)	H(21A)	-950	8098	-421	94
Si(6)	-3050(1)	5159(1)	1949(1)	24(1)	H(21B)	-226	8372	-758	94
C(1)	4097(2)	9885(2)	3236(2)	43(1)	H(21C)	-782	9004	-508	94
C(2)	4833(3)	10022(3)	3770(2)	60(1)	H(22A)	-2045	6422	254	52
C(3)	4580(4)	9467(4)	4108(3)	76(2)	H(22B)	-1540	7163	55	52
C(4)	1581(2)	11431(2)	2569(2)	31(1)	H(23A)	-2903	7216	-488	69
C(5)	1023(2)	11515(2)	2019(2)	39(1)	H(23B)	-3431	6509	-268	69
C(6)	744(3)	12332(2)	2150(2)	49(1)	H(24A)	-2259	6225	-1029	94

C(7)	4133(2)	11794(2)	3552(2)	39(1)	H(24B)	-3319	5852	-1238	94
C(8)	4301(2)	12746(2)	3721(2)	46(1)	H(24C)	-2734	5519	-788	94
C(9)	3616(3)	13060(3)	4011(2)	63(1)	H(25A)	-1694	10653	1140	44
C(10)	2285(2)	9359(2)	1744(2)	32(1)	H(25B)	-1338	11359	1783	44
C(11)	2831(3)	8826(2)	1456(2)	42(1)	H(26A)	-2497	11980	1544	52
C(12)	2471(3)	8445(3)	778(2)	55(1)	H(26B)	-2876	11265	906	52
C(13)	1984(3)	10311(3)	3913(2)	41(1)	H(27A)	-1218	12535	1284	76
C(14)	2320(4)	11140(3)	4373(2)	70(1)	H(27B)	-2066	12463	778	76
C(15)	1720(3)	11726(3)	4354(2)	56(1)	H(27C)	-1515	11778	667	76
C(16)	-2996(2)	9030(3)	160(2)	48(1)	H(28A)	-3927	8470	1500	66
C(17)	-3024(3)	9639(3)	-184(2)	47(1)	H(28B)	-4098	9374	1548	66
C(18)	-3941(3)	9824(3)	-296(3)	70(2)	H(29A)	-4577	9426	2419	86
C(19)	-130(2)	9305(2)	680(2)	39(1)	H(29B)	-5168	8581	1899	86
C(20)	217(3)	8948(3)	155(2)	51(1)	H(30A)	-4339	7787	2299	116
C(21)	-499(4)	8572(3)	-436(2)	63(1)	H(30B)	-4717	8311	2802	116
C(22)	-2094(3)	6937(2)	156(2)	43(1)	H(30C)	-3697	8626	2802	116
C(23)	-2873(3)	6709(3)	-374(2)	58(1)	H(31A)	-1862	10688	3225	51
C(24)	-2788(3)	6012(3)	-906(2)	63(1)	H(31B)	-1677	11325	2860	51
C(25)	-1878(2)	11022(2)	1460(2)	37(1)	H(32A)	-142	11565	3222	67
C(26)	-2325(3)	11606(2)	1220(2)	44(1)	H(32B)	-320	10918	3579	67
C(27)	-1728(3)	12143(3)	965(2)	51(1)	H(33A)	-746	12496	3835	79
C(28)	-3918(2)	9016(3)	1781(2)	55(1)	H(33B)	46	12295	4238	79
C(29)	-4562(3)	8872(3)	2163(3)	71(2)	H(33C)	-967	11842	4182	79
C(30)	-4306(4)	8353(3)	2551(3)	77(2)	H(34A)	1340	4435	1965	67
C(31)	-1444(3)	10915(2)	3016(2)	42(1)	H(34B)	1437	5179	1681	67
C(32)	-553(3)	11340(3)	3437(2)	56(1)	H(35A)	-134	4874	1380	74
C(33)	-555(3)	12057(3)	3970(2)	53(1)	H(35B)	-220	4119	1651	74
C(34)	1059(3)	4864(3)	1872(2)	56(1)	H(36A)	518	4158	665	109
C(35)	150(3)	4440(3)	1458(2)	62(1)	H(36B)	-434	3568	614	109
C(36)	175(4)	3839(3)	866(2)	72(2)	H(36C)	456	3408	940	109
C(37A)	2434(4)	5090(3)	3669(3)	24(3)	H(37A)	3061	5330	3910	29
C(37B)	1865(4)	4819(3)	3480(3)	247(12)	H(37B)	2078	5394	3897	29
C(38A)	2202(4)	4315(3)	3671(3)	27(5)	H(37C)	2220	4798	3855	296
C(38B)	1746(4)	4262(3)	3501(3)	168(6)	H(37D)	1623	5309	3493	296
C(39)	1516(3)	13811(2)	3928(2)	67(1)	H(38A)	2774	4220	3841	32
C(40)	3461(3)	6589(4)	2721(3)	65(1)	H(38B)	2034	3977	3244	32
C(41)	3343(5)	6739(4)	1715(3)	82(2)	H(38C)	1982	4159	3875	202
C(42)	3706(4)	6379(5)	2183(2)	80(2)	H(38D)	1620	4810	3526	202
C(43)	528(2)	5969(2)	4414(2)	35(1)	H(39A)	1802	13468	4123	100
C(44)	-236(2)	5929(2)	4700(2)	35(1)	H(39B)	999	13444	3604	100
C(45)	-935(2)	6317(3)	4453(2)	47(1)	H(39C)	1321	14209	4217	100
C(46A)	2064(9)	8601(7)	4944(6)	67(4)	H(40A)	3658	6234	2951	78
C(46B)	1696(17)	8826(13)	4801(7)	61(7)	H(40B)	3786	7183	2954	78
C(47)	2654(4)	9375(4)	5146(2)	82(2)	H(41A)	3499	7270	1901	160(40)
C(48)	2668(5)	9988(3)	5741(2)	85(2)	H(41B)	2587	6611	1497	110(20)
C(49A)	3515(7)	7479(11)	4480(6)	44(5)	H(41C)	3475	6642	1296	140(30)
C(49B)	3431(4)	6868(6)	4464(3)	50(2)	H(42A)	3519	5757	2006	95

C(50A)	4090(6)	7720(6)	4780(4)	56(3)	H(42B)	4364	6560	2278	95
C(50B)	4244(7)	7260(14)	4818(6)	54(6)	H(43A)	958	5705	4592	42
C(51)	5053(3)	7683(3)	4672(3)	67(1)	H(43B)	303	5651	3984	42
C(52)	-4540(2)	5573(2)	1469(2)	35(1)	H(44A)	1	6227	5133	42
C(53)	-5101(2)	5530(3)	872(2)	44(1)	H(44B)	-523	5332	4642	42
C(54)	-4716(3)	6232(3)	651(2)	55(1)	H(45A)	-653	6904	4499	71
C(55)	-2015(2)	4216(2)	2370(2)	30(1)	H(45B)	-1396	6298	4669	71
C(56)	-1467(2)	4141(2)	2928(2)	34(1)	H(45C)	-1204	5999	4030	71
C(57)	-1113(3)	3369(3)	2800(2)	53(1)	H(46A)	1485	8672	5011	80
C(58)	-2217(2)	5248(2)	1039(2)	33(1)	H(46B)	2270	8269	5190	80
C(59)	-2277(3)	4379(3)	653(2)	50(1)	H(46C)	1346	9143	4613	73
C(60)	-2261(3)	4335(3)	20(2)	59(1)	H(46D)	1377	8597	5060	73
C(61)	-2864(2)	6237(2)	3104(2)	33(1)	H(47A)	2542	9650	4842	99
C(62)	-3220(3)	6966(2)	3371(2)	40(1)	H(47B)	3258	9294	5175	99
C(63)	-2933(3)	7270(3)	4048(2)	54(1)	H(48A)	2060	10013	5748	127
C(64)	-4311(2)	3683(2)	1178(2)	42(1)	H(48B)	3036	10550	5793	127
C(65)	-4034(3)	2862(2)	976(2)	47(1)	H(48C)	2918	9795	6064	127
C(66)	-4451(3)	2371(3)	327(2)	63(1)	H(49A)	3941	7514	4847	52
C(67)	3(3)	7267(3)	1697(2)	46(1)	H(49B)	3250	7954	4485	52
C(68)	689(3)	6937(3)	1438(2)	60(1)	H(49C)	3393	6259	4353	60
C(69)	355(4)	6465(4)	773(2)	80(2)	H(49D)	3421	7015	4097	60
C(70)	-539(4)	8409(4)	3358(2)	89(2)	H(50A)	4485	7723	5150	67
C(71A)	-1012(6)	8803(9)	3629(4)	118(6)	H(50B)	3876	8225	4788	67
C(71B)	-472(10)	8256(8)	3850(6)	57(5)	H(50C)	4426	6839	4988	64
C(72A)	-602(10)	9360(20)	4276(9)	85(11)	H(50D)	4161	7697	5151	64
C(72B)	-376(19)	8889(13)	4442(7)	114(9)	H(51A)	5530	7420	4761	101
C(73A)	-5685(9)	1484(7)	2031(13)	58(7)	H(51B)	5249	8282	4911	101
C(73B)	-5720(7)	1607(8)	1716(7)	41(3)	H(51C)	4910	7625	4250	101
C(74)	-6377(2)	1989(3)	1886(2)	44(1)	H(52A)	-4470	6123	1769	41
C(75)	-6638(2)	3321(3)	2284(2)	44(1)	H(52B)	-4848	5123	1601	41
C(76)	-6183(3)	4243(3)	2583(2)	46(1)	H(53A)	-5158	4982	574	53
C(77)	-5233(3)	5214(2)	3499(2)	49(1)	H(53B)	-5706	5553	908	53
C(78)	-4714(3)	5255(2)	4098(2)	45(1)	H(54A)	-4684	6776	934	82
C(79)	-3540(3)	4825(3)	4569(2)	45(1)	H(54B)	-5098	6161	263	82
C(80)	-2820(2)	4396(2)	4469(2)	43(1)	H(54C)	-4117	6213	613	82
C(81)	-2598(2)	3067(2)	4034(2)	37(1)	H(55A)	-1635	4285	2098	36
C(82)	-3087(3)	2175(2)	3649(2)	40(1)	H(55B)	-2506	3693	2164	36
C(83)	-3869(2)	1305(2)	2673(2)	45(1)	H(56A)	-1840	4110	3209	40
C(84)	-4326(3)	1308(3)	2082(2)	59(1)	H(56B)	-960	4653	3121	40
N(1)	-1877(2)	9048(2)	1473(1)	34(1)	H(57A)	-1614	2858	2640	79
N(2)	1528(2)	6613(2)	3465(1)	31(1)	H(57B)	-734	3367	3168	79
O(1)	3333(2)	10092(1)	3394(1)	32(1)	H(57C)	-765	3384	2508	79
O(2)	1864(1)	10689(1)	2418(1)	27(1)	H(58A)	-1675	5647	1032	40
O(3)	3331(1)	11389(1)	3089(1)	31(1)	H(58B)	-2739	5423	874	40
O(4)	2575(2)	9571(1)	2369(1)	31(1)	H(59A)	-2834	3986	645	60
O(5)	1855(1)	10341(2)	3325(1)	32(1)	H(59B)	-1771	4193	829	60
O(6)	-2139(2)	8884(2)	266(1)	41(1)	H(60A)	-2739	4548	-149	89

O(7)	-705(2)	8642(2)	799(1)	34(1)	H(60B)	-2348	3749	-220	89
O(8)	-2178(2)	7546(2)	663(1)	40(1)	H(60C)	-1685	4679	22	89
O(9)	-2469(2)	10518(2)	1678(1)	39(1)	H(61A)	-2205	6409	3237	39
O(10)	-3048(2)	9419(2)	2163(1)	47(1)	H(61B)	-3088	5757	3238	39
O(11)	-1380(2)	10240(2)	2535(1)	38(1)	H(62A)	-3879	6788	3235	48
O(12)	988(2)	5428(2)	2405(1)	47(1)	H(62B)	-3003	7438	3228	48
O(13)	2391(2)	5334(2)	3155(2)	63(1)	H(63A)	-3155	6807	4191	81
O(14)	2558(2)	6496(2)	2668(1)	41(1)	H(63B)	-3179	7739	4203	81
O(15)	963(2)	6822(2)	4499(1)	39(1)	H(63C)	-2282	7460	4184	81
O(16)	1908(2)	8106(2)	4322(1)	50(1)	H(64A)	-4243	3995	894	50
O(17)	2619(2)	6942(3)	4598(1)	72(1)	H(64B)	-4945	3547	1184	50
O(18)	-3694(1)	5476(1)	1424(1)	27(1)	H(65A)	-3378	3001	1052	56
O(19)	-2374(1)	4911(1)	2510(1)	27(1)	H(65B)	-4211	2504	1215	56
O(20)	-2189(1)	5295(2)	1638(1)	30(1)	H(66A)	-5095	2301	237	94
O(21)	-3144(2)	5990(1)	2478(1)	30(1)	H(66B)	-4336	1816	235	94
O(22)	-3770(1)	4194(1)	1756(1)	31(1)	H(66C)	-4192	2678	85	94
O(23)	332(2)	7714(2)	2307(1)	43(1)	H(67A)	-202	7642	1489	56
O(24)	-874(2)	7921(2)	2763(1)	47(1)	H(67B)	-517	6789	1633	56
O(25A)	-5045(5)	1733(4)	2246(6)	36(3)	H(68A)	884	6554	1643	72
O(25B)	-4857(6)	1805(5)	1953(9)	40(4)	H(68B)	1214	7415	1512	72
O(26)	-6003(2)	2881(2)	2150(1)	50(1)	H(69A)	-109	5947	701	120
O(27)	-5630(2)	4355(2)	3150(1)	39(1)	H(69B)	850	6322	620	120
O(28)	-3984(2)	4906(2)	4034(1)	38(1)	H(69C)	108	6822	572	120
O(29)	-3223(2)	3558(2)	4075(1)	36(1)	H(70A)	-365	8035	3578	107
O(30)	-3407(2)	2148(2)	3049(1)	38(1)	H(70B)	14	8830	3393	107
H(1A)	4314	10236	3002	52	H(71A)	-1553	8383	3614	142
H(1B)	3927	9288	2982	52	H(71B)	-1207	9163	3403	142
H(2A)	5365	9919	3640	72	H(71C)	45	8021	3901	68
H(2B)	4992	10617	4029	72	H(71D)	-1005	7791	3785	68
H(3A)	4061	9577	4246	113	H(72A)	-586	9004	4530	127
H(3B)	5078	9575	4452	113	H(72B)	-962	9745	4392	127
H(3C)	4431	8878	3855	113	H(72C)	6	9685	4322	127
H(4A)	2107	11927	2753	37	H(72D)	14	9432	4475	171
H(4B)	1226	11411	2861	37	H(72E)	-115	8692	4760	171
H(5A)	483	11031	1849	47	H(72F)	-963	8956	4478	171
H(5B)	1368	11495	1719	47	H(73A)	-5941	1134	2254	70
H(6A)	284	12505	1841	100(20)	H(73B)	-5699	1086	1644	70
H(6B)	306	12503	2467	93(18)	H(73C)	-5941	1014	1696	49
H(6C)	1159	12919	2290	81(16)	H(73D)	-5775	1591	1299	49
H(7A)	4638	11628	3416	46	H(74A)	-6584	1846	1450	53
H(7B)	4083	11618	3903	46	H(74B)	-6900	1813	2033	53
H(8A)	4900	13022	3998	55	H(75A)	-6948	3099	2549	53
H(8B)	4292	12910	3360	55	H(75B)	-7087	3236	1914	53
H(9A)	3017	12745	3758	94	H(76A)	-5819	4454	2339	55
H(9B)	3706	13661	4065	94	H(76B)	-6632	4562	2630	55
H(9C)	3682	12976	4399	94	H(77A)	-5699	5512	3545	59
H(10A)	2355	9878	1634	39	H(77B)	-4830	5491	3301	59

H(10B)	1647	9042	1602	39	H(78A)	-4491	5848	4364	54
H(11A)	2843	8364	1625	50	H(78B)	-5107	4934	4279	54
H(11B)	3451	9177	1553	50	H(79A)	-3973	4491	4719	54
H(12A)	1875	8059	679	82	H(79B)	-3274	5389	4872	54
H(12B)	2870	8134	615	82	H(80A)	-2406	4708	4296	52
H(12C)	2438	8897	608	82	H(80B)	-2477	4387	4851	52
H(13A)	2410	9976	3974	49	H(81A)	-2304	3078	4435	44
H(13B)	1411	10016	3959	49	H(81B)	-2135	3304	3858	44
H(14A)	2907	11421	4337	84	H(82A)	-2682	1809	3664	48
H(14B)	2414	11059	4766	84	H(82B)	-3595	1962	3800	48
H(15A)	1643	11836	3975	83	H(83A)	-4311	1049	2856	53
H(15B)	1993	12259	4681	83	H(83B)	-3440	962	2628	53
H(15C)	1137	11460	4395	83	H(84A)	-4590	730	1797	70
H(16A)	-3131	9265	544	58	H(84B)	-3920	1642	1916	70
H(16B)	-3454	8491	-67	58	H(85A)	-331	7864	2400	160(30)

Tabelle 130. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
 $[(\text{Cs@18-Krone-6})\text{Cs4}]\{\text{[Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5\text{]}_2\{\text{N[Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{]}_2\}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\}$
 $\cdot \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	36(1)	28(1)	41(1)	16(1)	7(1)	7(1)	C(24)	81(3)	54(3)	33(2)	2(2)	7(2)	-3(2)
Cs(2)	26(1)	28(1)	40(1)	11(1)	5(1)	5(1)	C(25)	35(2)	29(2)	48(2)	13(2)	11(2)	12(1)
Cs(3)	26(1)	31(1)	43(1)	16(1)	6(1)	5(1)	C(26)	44(2)	34(2)	52(2)	14(2)	8(2)	14(2)
Cs(4)	33(1)	28(1)	39(1)	14(1)	10(1)	7(1)	C(27)	59(2)	42(2)	61(3)	26(2)	17(2)	19(2)
Cs(5)	26(1)	31(1)	31(1)	11(1)	8(1)	8(1)	C(28)	33(2)	40(2)	96(4)	25(2)	19(2)	13(2)
Si(1)	25(1)	23(1)	27(1)	8(1)	6(1)	5(1)	C(29)	44(2)	49(3)	133(5)	39(3)	35(3)	15(2)
Si(2)	32(1)	25(1)	32(1)	9(1)	7(1)	5(1)	C(30)	72(3)	59(3)	119(5)	34(3)	55(3)	23(2)
Si(3)	29(1)	25(1)	41(1)	9(1)	13(1)	7(1)	C(31)	47(2)	38(2)	38(2)	4(2)	19(2)	11(2)
Si(4)	34(1)	30(1)	40(1)	15(1)	17(1)	13(1)	C(32)	45(2)	50(2)	57(3)	-6(2)	10(2)	14(2)
Si(5)	28(1)	40(1)	30(1)	13(1)	7(1)	5(1)	C(33)	58(2)	49(2)	41(2)	-1(2)	17(2)	11(2)
Si(6)	24(1)	23(1)	24(1)	9(1)	5(1)	6(1)	C(34)	57(2)	42(2)	54(3)	-10(2)	27(2)	6(2)
N(1)	36(1)	25(1)	39(2)	9(1)	10(1)	9(1)	C(35)	62(3)	55(3)	49(3)	-7(2)	25(2)	1(2)
N(2)	33(1)	29(1)	32(2)	10(1)	9(1)	9(1)	C(36)	78(3)	68(3)	48(3)	-8(3)	27(2)	-2(3)
O(1)	32(1)	30(1)	32(1)	11(1)	3(1)	8(1)	C(39)	93(4)	46(2)	61(3)	24(2)	34(3)	-3(2)
O(2)	28(1)	22(1)	29(1)	8(1)	6(1)	7(1)	C(40)	47(2)	90(4)	91(4)	59(3)	31(2)	33(2)
O(3)	26(1)	25(1)	36(1)	9(1)	3(1)	1(1)	C(41)	115(5)	86(4)	91(4)	55(4)	72(4)	51(4)
O(4)	40(1)	26(1)	26(1)	9(1)	6(1)	11(1)	C(42)	63(3)	125(5)	63(3)	34(4)	31(3)	36(3)
O(5)	32(1)	36(1)	26(1)	11(1)	7(1)	6(1)	C(43)	39(2)	32(2)	36(2)	14(2)	11(2)	10(1)
O(6)	33(1)	48(2)	43(2)	22(1)	5(1)	10(1)	C(44)	37(2)	36(2)	35(2)	14(2)	12(2)	8(1)
O(7)	38(1)	32(1)	37(1)	17(1)	11(1)	11(1)	C(45)	37(2)	46(2)	62(3)	18(2)	15(2)	14(2)
O(8)	54(2)	28(1)	34(1)	5(1)	14(1)	3(1)	C(46A)	87(7)	46(5)	42(6)	-14(4)	29(5)	-7(4)
O(9)	33(1)	32(1)	56(2)	18(1)	14(1)	13(1)	C(46B)	76(14)	49(9)	42(9)	44(8)	-17(8)	-23(8)
O(10)	34(1)	42(2)	64(2)	14(1)	21(1)	3(1)	C(47)	99(4)	67(3)	53(3)	-4(3)	5(3)	10(3)
O(11)	41(1)	31(1)	39(1)	3(1)	12(1)	12(1)	C(48)	121(5)	55(3)	54(3)	-5(3)	3(3)	24(3)
O(12)	42(1)	40(1)	47(2)	-7(1)	19(1)	6(1)	C(49A)	20(6)	70(12)	40(7)	23(7)	-2(5)	10(6)
O(13)	90(2)	64(2)	85(2)	54(2)	59(2)	56(2)	C(49B)	44(4)	50(5)	57(4)	21(3)	8(3)	18(3)

O(14)	35(1)	50(2)	53(2)	30(1)	22(1)	17(1)	C(50A)	45(5)	50(5)	77(6)	24(4)	18(4)	17(4)
O(15)	42(1)	33(1)	46(2)	12(1)	22(1)	7(1)	C(50B)	29(6)	72(13)	52(8)	17(7)	-5(5)	16(6)
O(16)	63(2)	33(1)	39(2)	-2(1)	20(1)	-8(1)	C(51)	47(2)	75(3)	74(3)	18(3)	15(2)	14(2)
O(17)	45(2)	147(3)	40(2)	43(2)	14(1)	42(2)	C(52)	30(2)	40(2)	36(2)	15(2)	6(1)	12(1)
O(18)	26(1)	28(1)	27(1)	9(1)	4(1)	7(1)	C(53)	36(2)	47(2)	47(2)	17(2)	-1(2)	13(2)
O(19)	29(1)	26(1)	29(1)	11(1)	8(1)	11(1)	C(54)	63(3)	54(2)	46(2)	27(2)	-4(2)	14(2)
O(20)	27(1)	38(1)	28(1)	15(1)	9(1)	8(1)	C(55)	29(2)	30(2)	33(2)	12(2)	9(1)	10(1)
O(21)	35(1)	31(1)	24(1)	9(1)	5(1)	12(1)	C(56)	32(2)	33(2)	37(2)	16(2)	4(2)	10(1)
O(22)	29(1)	26(1)	34(1)	12(1)	3(1)	2(1)	C(57)	59(2)	51(2)	54(3)	21(2)	6(2)	30(2)
O(23)	41(1)	40(1)	44(2)	16(1)	-1(1)	7(1)	C(58)	38(2)	37(2)	31(2)	15(2)	16(2)	11(1)
O(24)	51(2)	44(2)	37(2)	10(1)	1(1)	8(1)	C(59)	69(3)	39(2)	40(2)	12(2)	19(2)	11(2)
O(25A)	29(3)	34(3)	35(5)	-1(3)	8(3)	6(2)	C(60)	76(3)	63(3)	35(2)	7(2)	21(2)	17(2)
O(25B)	35(4)	37(4)	48(9)	11(4)	17(4)	8(3)	C(61)	36(2)	36(2)	27(2)	8(2)	9(1)	13(1)
O(26)	31(1)	49(2)	59(2)	2(1)	12(1)	7(1)	C(62)	47(2)	37(2)	34(2)	5(2)	10(2)	16(2)
O(27)	40(1)	37(1)	45(2)	17(1)	9(1)	19(1)	C(63)	67(3)	53(2)	35(2)	1(2)	14(2)	23(2)
O(28)	43(1)	34(1)	38(1)	9(1)	11(1)	16(1)	C(64)	37(2)	33(2)	42(2)	8(2)	-2(2)	-1(2)
O(29)	36(1)	33(1)	37(1)	9(1)	6(1)	14(1)	C(65)	55(2)	40(2)	50(2)	23(2)	16(2)	13(2)
O(30)	42(1)	31(1)	43(2)	10(1)	13(1)	12(1)	C(66)	68(3)	37(2)	67(3)	2(2)	7(2)	9(2)
C(1)	36(2)	39(2)	53(2)	14(2)	6(2)	15(2)	C(67)	44(2)	41(2)	50(2)	15(2)	5(2)	11(2)
C(2)	45(2)	53(3)	73(3)	15(2)	-5(2)	16(2)	C(68)	51(2)	76(3)	55(3)	25(3)	19(2)	14(2)
C(3)	68(3)	88(4)	71(4)	39(3)	4(3)	16(3)	C(69)	65(3)	109(5)	63(3)	14(3)	30(3)	23(3)
C(4)	29(2)	28(2)	35(2)	7(1)	8(1)	10(1)	C(70)	104(5)	87(4)	37(3)	1(3)	12(3)	-24(3)
C(5)	43(2)	32(2)	44(2)	12(2)	7(2)	17(2)	C(71A)	62(5)	183(13)	65(6)	-30(7)	11(4)	39(7)
C(6)	50(2)	34(2)	64(3)	16(2)	9(2)	21(2)	C(71B)	79(10)	49(7)	37(7)	16(6)	24(6)	-2(6)
C(7)	32(2)	30(2)	44(2)	9(2)	1(2)	2(1)	C(72A)	49(8)	130(20)	46(9)	-8(11)	13(6)	21(9)
C(8)	37(2)	28(2)	59(3)	7(2)	4(2)	-2(2)	C(72B)	167(17)	102(12)	48(7)	8(7)	51(9)	-13(11)
C(9)	58(3)	40(2)	72(3)	-2(2)	17(2)	5(2)	C(73A)	44(7)	29(5)	87(17)	-4(6)	22(8)	4(4)
C(11)	47(2)	42(2)	38(2)	10(2)	12(2)	20(2)	C(73B)	41(5)	45(5)	29(6)	8(4)	0(4)	9(4)
C(12)	75(3)	54(3)	38(2)	9(2)	19(2)	30(2)	C(74)	37(2)	48(2)	32(2)	6(2)	0(2)	-2(2)
C(13)	54(2)	51(2)	26(2)	19(2)	18(2)	15(2)	C(75)	30(2)	60(2)	49(2)	25(2)	6(2)	17(2)
C(14)	92(4)	70(3)	47(3)	16(3)	16(3)	25(3)	C(76)	38(2)	54(2)	54(2)	28(2)	9(2)	21(2)
C(15)	73(3)	56(3)	38(2)	10(2)	13(2)	26(2)	C(77)	51(2)	37(2)	66(3)	19(2)	15(2)	22(2)
C(16)	36(2)	51(2)	58(3)	26(2)	2(2)	10(2)	C(78)	46(2)	35(2)	53(2)	7(2)	14(2)	17(2)
C(17)	46(2)	41(2)	44(2)	11(2)	-3(2)	11(2)	C(79)	48(2)	45(2)	34(2)	4(2)	2(2)	16(2)
C(18)	54(3)	61(3)	94(4)	34(3)	-4(3)	22(2)	C(80)	40(2)	39(2)	40(2)	5(2)	1(2)	8(2)
C(19)	37(2)	41(2)	40(2)	17(2)	12(2)	7(2)	C(81)	38(2)	44(2)	39(2)	22(2)	13(2)	20(2)
C(20)	52(2)	64(3)	56(3)	31(2)	27(2)	28(2)	C(82)	48(2)	42(2)	44(2)	24(2)	21(2)	22(2)
C(21)	88(3)	68(3)	44(3)	22(2)	31(2)	28(3)	C(83)	41(2)	31(2)	63(3)	8(2)	20(2)	15(2)
C(22)	58(2)	31(2)	36(2)	7(2)	10(2)	10(2)	C(84)	58(3)	34(2)	66(3)	3(2)	-6(2)	14(2)
C(23)	53(2)	63(3)	40(2)	7(2)	7(2)	0(2)							

(Na@15-Krone-5)[Si(OCH₂CF₃)₅] · 2NH₃**Tabelle 131.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
(Na@15-Krone-5)[Si(OCH₂CF₃)₅] · 2NH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	7934(1)	1734(1)	1601(1)	55(1)	C(15)	5271(6)	8321(3)	2113(3)	73(1)
Na(1)	3118(2)	7232(1)	1101(1)	61(1)	C(16)	3940(6)	8045(3)	2367(3)	74(1)
O(1)	8968(3)	899(2)	1601(2)	59(1)	C(17)	2164(6)	1824(3)	2425(3)	71(1)
O(2)	7066(3)	2622(2)	1626(2)	60(1)	C(18)	2714(6)	6010(3)	2321(3)	71(1)
O(3)	9222(3)	2195(2)	1260(2)	58(1)	C(19)	2278(7)	5349(3)	1342(3)	78(2)
O(4)	7760(3)	1603(2)	2370(1)	58(1)	C(20)	1832(7)	5511(3)	655(3)	80(2)
O(5)	6561(3)	1377(2)	1109(1)	59(1)	H(1A)	10630(40)	999(19)	1047(17)	35(9)
O(6)	2710(4)	6102(2)	402(2)	72(1)	H(1B)	9310(50)	820(30)	710(30)	70(15)
O(7)	2240(3)	6068(2)	1664(2)	67(1)	H(1C)	3040(90)	8610(50)	560(40)	160(30)
O(8)	3830(3)	7225(2)	2242(2)	68(1)	H(1D)	3240(60)	8330(30)	-30(30)	73(19)
O(9)	5135(3)	8129(2)	1453(2)	67(1)	H(1E)	1990(80)	8310(40)	310(40)	110(30)
O(10)	5335(4)	6867(2)	675(2)	72(1)	H(2A)	5050(50)	2500(20)	1570(20)	56(13)
N(1)	2728(7)	8212(2)	244(3)	65(1)	H(2B)	5610(40)	2480(20)	2210(20)	45(11)
N(2)	645(5)	7696(3)	1311(3)	70(1)	H(2C)	330(40)	7360(30)	1470(20)	44(12)
F(1A)	8985(3)	-620(2)	1125(2)	90(1)	H(2D)	240(70)	8170(40)	1620(30)	120(20)
F(1B)	10957(3)	-326(2)	1659(1)	81(1)	H(2E)	270(100)	7830(50)	880(40)	170(40)
F(1C)	819(3)	9641(2)	649(1)	82(1)	H(3A)	9210(50)	3310(30)	1290(20)	59(12)
F(2A)	911(3)	8620(2)	2880(2)	76(1)	H(3B)	8430(60)	3010(30)	660(30)	78(15)
F(2B)	6322(3)	3905(2)	2318(2)	81(1)	H(4A)	8590(40)	580(20)	2560(20)	52(11)
F(2C)	5338(3)	3930(1)	1371(1)	77(1)	H(4B)	9000(60)	1190(30)	3130(30)	88(16)
F(3A)	11719(3)	2953(2)	1030(1)	82(1)	H(5A)	6410(50)	290(30)	1460(20)	60(12)
F(3B)	10576(3)	2505(2)	193(2)	94(1)	H(5B)	6560(50)	370(30)	730(20)	62(13)
F(3C)	10540(4)	3727(2)	386(2)	100(1)	H(6A)	3780(50)	5430(30)	-200(20)	76(14)
F(4A)	7487(4)	200(2)	3572(2)	91(1)	H(6B)	4570(70)	5500(40)	550(30)	110(20)
F(4B)	5995(3)	391(2)	2746(2)	90(1)	H(7A)	5810(50)	6280(30)	-100(20)	70(13)
F(4C)	6410(3)	1294(2)	3430(2)	79(1)	H(7B)	4470(60)	6810(30)	-230(30)	83(16)
F(5A)	4169(3)	-214(2)	897(2)	93(1)	H(8A)	-4400(60)	7890(30)	260(30)	88(16)
F(5B)	3875(3)	881(2)	1333(2)	98(1)	H(8B)	-2940(70)	7460(30)	450(30)	92(17)
F(5C)	4126(3)	833(2)	350(2)	92(1)	H(9A)	-3090(50)	7600(30)	1550(30)	73(15)
C(1)	9717(6)	694(3)	1094(3)	62(1)	H(9B)	-3020(60)	8370(40)	1210(30)	94(18)
C(2)	110(5)	9863(3)	1124(2)	64(1)	H(10A)	6130(60)	8050(30)	2310(30)	84(16)
C(3)	5748(6)	2691(3)	1836(3)	64(1)	H(10B)	5350(50)	8920(30)	2130(20)	84(15)
C(4)	5382(5)	3531(2)	1907(2)	62(1)	H(11A)	2910(50)	8300(30)	2140(20)	76(14)
C(5)	9193(6)	2930(3)	982(3)	65(1)	H(11B)	3860(60)	8150(30)	2820(30)	84(17)
C(6)	10481(5)	3027(3)	656(2)	69(1)	H(12A)	3030(60)	2140(30)	2450(30)	83(16)
C(7)	8240(5)	1015(3)	2790(2)	62(1)	H(12B)	1860(50)	1820(20)	1950(20)	64(12)
C(8)	7055(6)	732(3)	3123(3)	68(1)	H(13A)	3680(60)	5720(30)	2350(30)	84(15)
C(9)	6165(5)	585(3)	1068(3)	64(1)	H(13B)	1960(60)	5760(30)	2500(20)	73(14)
C(10)	4610(5)	528(3)	921(3)	67(1)	H(14A)	3300(50)	5110(20)	1370(20)	61(12)
C(11)	3990(7)	5805(3)	205(3)	81(2)	H(14B)	1490(60)	4940(30)	1520(30)	94(17)
C(12)	4949(7)	6475(4)	92(3)	80(2)	H(15A)	840(50)	5780(30)	590(20)	66(13)

C(13)	−3827(6)	7553(3)	606(3)	80(2)	H(15B)	2160(60)	5010(40)	400(30)	110(20)
C(14)	−3543(6)	7937(4)	1238(3)	83(2)					

Tabelle 132. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
(Na@15-Krone-5)[Si(OCH₂CF₃)₅] · 2NH₃.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Si(1)	60(1)	49(1)	57(1)	−1(1)	9(1)	−2(1)	F(4C)	85(2)	72(2)	84(2)	3(1)	35(2)	13(1)
Na(1)	67(1)	60(1)	56(1)	3(1)	9(1)	3(1)	F(5A)	88(2)	65(2)	123(3)	5(2)	0(2)	−19(1)
O(1)	64(2)	54(2)	61(2)	−2(1)	13(2)	1(1)	F(5B)	80(2)	103(2)	116(3)	−22(2)	37(2)	−11(2)
O(2)	64(2)	53(2)	65(2)	−1(1)	12(2)	0(1)	F(5C)	92(2)	93(2)	84(2)	13(2)	−21(2)	−16(2)
O(3)	60(2)	51(1)	64(2)	1(1)	9(1)	−2(1)	C(1)	69(3)	55(2)	64(3)	1(2)	15(3)	5(2)
O(4)	65(2)	56(2)	52(2)	5(1)	8(1)	7(1)	C(2)	65(3)	62(2)	67(3)	−8(2)	16(2)	9(2)
O(5)	68(2)	47(1)	60(2)	−2(1)	7(2)	−4(1)	C(3)	64(3)	61(3)	68(4)	1(2)	16(3)	−4(2)
O(6)	87(2)	63(2)	66(2)	−1(2)	12(2)	3(2)	C(4)	72(3)	59(2)	56(3)	0(2)	18(2)	6(2)
O(7)	75(2)	62(2)	62(2)	6(1)	6(2)	2(1)	C(5)	75(3)	59(3)	58(3)	2(2)	3(3)	−4(2)
O(8)	73(2)	69(2)	62(2)	3(2)	8(2)	−2(1)	C(6)	77(3)	73(3)	55(3)	7(2)	3(3)	−16(2)
O(9)	62(2)	66(2)	72(2)	10(2)	2(2)	−7(1)	C(7)	70(3)	59(2)	58(3)	2(2)	7(2)	5(2)
O(10)	78(2)	76(2)	65(2)	7(2)	18(2)	10(2)	C(8)	79(3)	60(2)	68(3)	6(2)	16(3)	3(2)
N(1)	75(3)	63(2)	58(3)	0(2)	12(3)	0(2)	C(9)	66(3)	51(2)	77(4)	−4(2)	14(3)	−6(2)
N(2)	72(3)	62(2)	78(3)	12(2)	14(2)	0(2)	C(10)	74(3)	56(2)	71(4)	−1(2)	17(3)	−6(2)
F(1A)	77(2)	57(1)	136(3)	−13(2)	17(2)	−6(1)	C(11)	98(4)	72(3)	76(4)	−10(3)	19(3)	18(3)
F(1B)	99(2)	72(2)	70(2)	−1(1)	−2(2)	20(1)	C(12)	85(4)	94(4)	65(4)	0(3)	25(3)	18(3)
F(1C)	96(2)	76(2)	76(2)	−11(1)	18(2)	21(1)	C(13)	63(3)	92(4)	89(5)	18(3)	23(3)	2(3)
F(2A)	72(2)	69(2)	90(2)	−1(1)	25(2)	−8(1)	C(14)	72(4)	76(3)	98(5)	17(3)	2(3)	−13(3)
F(2B)	84(2)	73(2)	85(2)	−27(2)	1(2)	4(1)	C(15)	78(3)	71(3)	68(4)	0(2)	−6(3)	−8(2)
F(2C)	97(2)	63(1)	73(2)	11(1)	17(2)	13(1)	C(16)	81(3)	70(3)	68(4)	−9(2)	1(3)	−2(2)
F(3A)	68(2)	108(2)	69(2)	9(2)	2(2)	−16(2)	C(17)	74(3)	88(3)	53(3)	−5(2)	14(3)	1(3)
F(3B)	94(2)	121(2)	70(2)	−18(2)	27(2)	−25(2)	C(18)	70(3)	80(3)	62(3)	17(3)	7(3)	−4(3)
F(3C)	96(2)	98(2)	105(3)	42(2)	6(2)	−24(2)	C(19)	96(4)	57(3)	81(4)	3(2)	10(3)	−1(3)
F(4A)	109(2)	81(2)	87(2)	28(2)	33(2)	21(2)	C(20)	99(4)	67(3)	74(4)	−4(3)	7(3)	−7(3)
F(4B)	93(2)	79(2)	99(3)	−1(2)	20(2)	−19(2)							

(K@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₂CF₃)₅] · NH₃

Tabelle 133. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
(K@Dibenzo-18-Krone-6)[Si(OCH₂CF₃)₅] · NH₃.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	2338(1)	1377(1)	687(1)	29(1)	C(21)	3230(1)	9115(3)	1707(1)	32(1)
Si(1)	7357(1)	8911(1)	2042(1)	24(1)	C(22)	3594(2)	8361(2)	1319(1)	33(1)
O(1)	8248(1)	8285(2)	1941(1)	31(1)	C(23)	3794(1)	8775(2)	433(1)	30(1)
O(2)	6412(1)	9544(2)	2036(1)	30(1)	C(24)	4152(2)	7455(3)	433(1)	37(1)
O(3)	2318(1)	3854(2)	2258(1)	29(1)	C(25)	5550(2)	2918(3)	−2(1)	43(1)
O(4)	7519(1)	479(2)	1766(1)	31(1)	C(26)	5611(2)	1992(3)	425(1)	44(1)
O(5)	6888(1)	7396(2)	1743(1)	29(1)	C(27)	5972(2)	660(3)	433(1)	37(1)

O(6)	7906(1)	7043(2)	258(1)	31(1)	C(28)	6270(1)	282(2)	5(1)	30(1)
O(7)	845(1)	2763(2)	248(1)	30(1)	C(29)	6734(2)	8011(3)	420(1)	36(1)
O(8)	972(1)	917(2)	1039(1)	27(1)	C(30)	7117(2)	6686(3)	286(1)	38(1)
O(9)	2374(1)	9247(2)	1440(1)	28(1)	N(1)	3356(2)	3330(3)	1452(1)	43(1)
O(10)	3475(1)	9244(2)	840(1)	30(1)	H(1A)	3190(20)	3480(40)	1753(17)	69(11)
O(11)	3361(1)	1007(2)	32(1)	32(1)	H(1B)	3350(20)	4170(40)	1307(16)	66(11)
F(1A)	9671(1)	5498(2)	2077(1)	55(1)	H(1C)	3850(30)	3070(40)	1581(17)	82(12)
F(1B)	9547(1)	7418(2)	1606(1)	72(1)	H(1D)	8211(18)	6340(30)	1678(13)	45(8)
F(1C)	150(1)	2525(2)	2529(1)	78(1)	H(1E)	8451(19)	6450(30)	2307(15)	59(9)
F(2A)	5265(1)	2355(1)	2349(1)	42(1)	H(2A)	6477(15)	1640(30)	2053(11)	36(7)
F(2B)	4964(1)	1047(2)	1617(1)	46(1)	H(2B)	6565(14)	970(20)	2620(11)	25(6)
F(2C)	5099(1)	100(2)	2404(1)	44(1)	H(3A)	1110(15)	3970(20)	2116(11)	28(6)
F(3A)	646(1)	5365(2)	1219(1)	55(1)	H(3B)	1402(16)	3200(30)	1645(12)	39(7)
F(3B)	1491(1)	6457(2)	1905(1)	58(1)	H(4A)	8708(17)	820(30)	1969(12)	38(7)
F(3C)	1918(1)	5450(2)	1289(1)	58(1)	H(4B)	8292(17)	440(30)	1349(13)	45(8)
F(4A)	8821(1)	2966(2)	1414(1)	46(1)	H(5A)	5964(13)	7030(20)	2048(11)	22(6)
F(4B)	8091(1)	3275(2)	1951(1)	60(1)	H(5B)	5702(15)	7500(30)	1422(11)	29(6)
F(4C)	7523(1)	2814(2)	1092(1)	66(1)	H(6A)	8112(15)	5420(30)	-165(12)	30(6)
F(5A)	6459(1)	4584(2)	1897(1)	47(1)	H(6B)	8410(15)	5170(30)	488(12)	34(6)
F(5B)	6110(1)	5213(2)	1044(1)	44(1)	H(7)	695(14)	6950(30)	410(11)	25(6)
F(5C)	5201(1)	5041(1)	1459(1)	41(1)	H(8)	1834(18)	8100(30)	334(12)	43(7)
C(1)	8495(2)	6883(2)	1979(1)	35(1)	H(9)	8287(16)	280(30)	369(11)	33(6)
C(2)	9383(1)	6817(2)	2031(1)	32(1)	H(10)	9540(14)	-240(30)	998(11)	28(6)
C(3)	6308(1)	881(2)	2237(1)	30(1)	H(11A)	762(16)	200(30)	1709(12)	37(7)
C(4)	5416(1)	1086(2)	2152(1)	29(1)	H(11B)	863(15)	-1010(30)	1303(11)	31(6)
C(5)	1511(1)	3948(2)	1910(1)	32(1)	H(12A)	2182(14)	10810(30)	1916(10)	27(6)
C(6)	1398(2)	5297(3)	1583(1)	37(1)	H(12B)	2011(15)	9220(30)	2107(11)	31(6)
C(7)	8228(2)	930(3)	1658(1)	34(1)	H(13A)	3471(14)	10030(30)	1799(10)	28(6)
C(8)	8158(2)	2489(3)	1529(1)	36(1)	H(13B)	3328(15)	8550(30)	2032(12)	37(7)
C(9)	6088(1)	6994(2)	1699(1)	30(1)	H(14A)	3327(15)	7420(30)	1206(11)	31(6)
C(10)	5974(1)	5460(2)	1527(1)	28(1)	H(14B)	4179(16)	8180(30)	1509(11)	34(7)
C(11)	8366(2)	5840(2)	185(1)	33(1)	H(15)	4210(14)	6890(30)	731(11)	26(6)
C(12)	9206(1)	6338(3)	222(1)	31(1)	H(16)	5328(18)	3830(30)	-14(13)	53(8)
C(13)	128(1)	2125(2)	255(1)	27(1)	H(17)	5440(17)	2230(30)	712(13)	43(8)
C(14)	630(1)	7595(3)	122(1)	31(1)	H(18)	6016(16)	20(30)	728(12)	39(7)
C(15)	1323(1)	8299(3)	78(1)	35(1)	H(19A)	7082(17)	8440(30)	757(13)	41(7)
C(16)	8749(1)	719(3)	334(1)	34(1)	H(19B)	6206(17)	7780(30)	448(11)	38(7)
C(17)	9506(1)	427(2)	715(1)	30(1)	H(20A)	6796(17)	6330(30)	-64(13)	41(7)
C(18)	196(1)	1125(2)	681(1)	26(1)	H(20B)	7153(16)	5960(30)	571(12)	45(8)
C(19)	1065(1)	-109(2)	1474(1)	29(1)	H(21A)	9458(14)	6870(30)	572(11)	27(6)
C(20)	1955(1)	9821(3)	1796(1)	30(1)	H(21B)	9564(15)	5520(30)	228(11)	36(7)

Tabelle 134. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $(\text{K@Dibenzo-18-Krone-6})[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5] \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	28(1)	32(1)	29(1)	6(1)	12(1)	4(1)	C(3)	26(1)	25(1)	41(2)	-7(1)	11(1)	0(1)
Si(1)	20(1)	26(1)	28(1)	-5(1)	8(1)	-1(1)	C(4)	27(1)	26(1)	34(1)	-2(1)	10(1)	1(1)
O(1)	26(1)	27(1)	41(1)	-5(1)	13(1)	1(1)	C(5)	28(1)	32(1)	30(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
O(2)	23(1)	26(1)	40(1)	-8(1)	10(1)	-1(1)	C(6)	35(1)	43(1)	35(2)	8(1)	14(1)	10(1)
O(3)	25(1)	32(1)	28(1)	2(1)	8(1)	5(1)	C(7)	30(1)	38(1)	38(2)	-1(1)	18(1)	-2(1)
O(4)	26(1)	36(1)	36(1)	3(1)	14(1)	2(1)	C(8)	37(1)	36(1)	39(2)	-4(1)	16(1)	-3(1)
O(5)	22(1)	31(1)	35(1)	-10(1)	10(1)	-3(1)	C(9)	23(1)	32(1)	35(2)	-5(1)	9(1)	-3(1)
O(6)	29(1)	32(1)	37(1)	7(1)	15(1)	3(1)	C(10)	26(1)	30(1)	29(1)	1(1)	10(1)	-1(1)
O(7)	26(1)	34(1)	29(1)	6(1)	9(1)	0(1)	C(11)	38(1)	30(1)	34(2)	7(1)	15(1)	3(1)
O(8)	26(1)	30(1)	26(1)	4(1)	8(1)	-1(1)	C(12)	33(1)	32(1)	29(1)	8(1)	12(1)	8(1)
O(9)	26(1)	33(1)	25(1)	1(1)	8(1)	2(1)	C(13)	27(1)	28(1)	27(1)	-4(1)	12(1)	0(1)
O(10)	31(1)	32(1)	29(1)	3(1)	11(1)	6(1)	C(14)	32(1)	34(1)	27(1)	-1(1)	8(1)	4(1)
O(11)	35(1)	35(1)	30(1)	4(1)	15(1)	6(1)	C(15)	24(1)	46(1)	32(1)	-7(1)	6(1)	3(1)
F(1A)	40(1)	35(1)	94(1)	5(1)	26(1)	11(1)	C(16)	26(1)	43(1)	34(2)	-8(1)	13(1)	-6(1)
F(1B)	63(1)	78(1)	99(2)	41(1)	59(1)	30(1)	C(17)	30(1)	34(1)	27(1)	-2(1)	14(1)	-2(1)
F(1C)	37(1)	84(1)	95(2)	44(1)	-6(1)	-13(1)	C(18)	26(1)	29(1)	25(1)	-6(1)	8(1)	2(1)
F(2A)	32(1)	32(1)	63(1)	-12(1)	16(1)	5(1)	C(19)	30(1)	33(1)	26(1)	4(1)	13(1)	-1(1)
F(2B)	36(1)	57(1)	41(1)	-3(1)	5(1)	9(1)	C(20)	35(1)	32(1)	24(1)	5(1)	11(1)	1(1)
F(2C)	40(1)	40(1)	62(1)	6(1)	30(1)	-1(1)	C(21)	30(1)	35(1)	27(1)	5(1)	5(1)	3(1)
F(3A)	41(1)	78(1)	43(1)	24(1)	7(1)	23(1)	C(22)	32(1)	31(1)	32(1)	6(1)	7(1)	7(1)
F(3B)	77(1)	30(1)	68(1)	6(1)	25(1)	12(1)	C(23)	23(1)	36(1)	29(1)	-7(1)	6(1)	1(1)
F(3C)	50(1)	79(1)	52(1)	30(1)	27(1)	18(1)	C(24)	35(1)	38(1)	35(2)	-4(1)	6(1)	4(1)
F(4A)	48(1)	41(1)	56(1)	-3(1)	26(1)	-11(1)	C(25)	42(1)	42(2)	42(2)	-13(1)	8(1)	9(1)
F(4B)	82(1)	41(1)	74(1)	-16(1)	49(1)	-7(1)	C(26)	39(1)	59(2)	37(2)	-16(1)	14(1)	5(1)
F(4C)	49(1)	62(1)	72(1)	29(1)	-2(1)	-5(1)	C(27)	32(1)	48(1)	32(2)	-5(1)	10(1)	3(1)
F(5A)	47(1)	36(1)	54(1)	12(1)	9(1)	5(1)	C(28)	22(1)	36(1)	31(1)	-5(1)	6(1)	0(1)
F(5B)	59(1)	42(1)	40(1)	-16(1)	27(1)	-18(1)	C(29)	31(1)	48(1)	33(2)	11(1)	16(1)	3(1)
F(5C)	34(1)	36(1)	55(1)	-2(1)	17(1)	-11(1)	C(30)	32(1)	43(1)	43(2)	14(1)	18(1)	0(1)
C(1)	32(1)	25(1)	51(2)	1(1)	18(1)	2(1)	N(1)	34(1)	47(1)	49(2)	-7(1)	14(1)	3(1)
C(2)	30(1)	27(1)	41(2)	-1(1)	14(1)	3(1)							

(Rb@2.2.2-crypt)[Si(OCH₂CF₃)₅]**Tabelle 135.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $(\text{Rb@2.2.2-crypt})[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5]$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	6837(1)	4863(1)	791(1)	25(1)	F(4C)	8804(2)	2492(1)	2154(1)	61(1)
Si(1)	2340(1)	1480(1)	1639(1)	27(1)	F(5A)	252(2)	2573(1)	910(1)	55(1)
O(1)	2888(2)	1697(1)	1063(1)	30(1)	F(5B)	963(1)	3434(1)	828(1)	45(1)
O(2)	1678(2)	1226(1)	2144(1)	32(1)	F(5C)	599(2)	3100(1)	1601(1)	57(1)
O(3)	2440(2)	721(1)	1444(1)	36(1)	N(1)	8040(2)	1177(1)	306(1)	28(1)
O(4)	3079(2)	1725(1)	2072(1)	35(1)	N(2)	6680(2)	3545(1)	1250(1)	28(1)

O(5)	1599(2)	2028(1)	1486(1)	31(1)	H(1A)	3310(20)	984(18)	663(13)	33(10)
O(6)	3613(2)	4924(1)	310(1)	30(1)	H(1B)	3920(30)	1215(17)	1052(15)	36(11)
O(7)	5958(2)	3880(1)	178(1)	29(1)	H(2A)	6790(30)	1924(18)	2361(14)	37(10)
O(8)	6027(2)	4691(1)	1814(1)	31(1)	H(2B)	5890(30)	1823(16)	2566(13)	24(10)
O(9)	9108(2)	873(1)	1271(1)	31(1)	H(3A)	1980(30)	-30(20)	1704(16)	55(14)
O(10)	6539(2)	450(1)	699(1)	32(1)	H(3B)	2450(30)	270(20)	2130(20)	67(15)
O(11)	8351(2)	4136(1)	975(1)	32(1)	H(4A)	3860(30)	2234(17)	1636(16)	38(11)
C(1)	3523(3)	1343(2)	821(2)	34(1)	H(4B)	4280(30)	1850(20)	2049(17)	59(14)
C(2)	3918(2)	1735(2)	395(1)	34(1)	H(5A)	1850(30)	2447(18)	812(17)	49(11)
C(3)	6392(3)	1639(2)	2466(2)	35(1)	H(6A)	3290(20)	3449(17)	402(12)	23(9)
C(4)	6223(2)	1275(2)	1971(1)	33(1)	H(6B)	2650(30)	3988(17)	435(14)	32(10)
C(5)	2396(3)	187(2)	1765(2)	46(1)	H(6B)	2110(30)	2836(19)	1286(16)	49(12)
C(6)	1872(3)	4762(2)	1645(2)	49(1)	H(7A)	3890(20)	4275(15)	812(14)	23(9)
C(7)	3793(3)	2093(2)	1976(2)	39(1)	H(7B)	4370(30)	4191(17)	324(13)	27(10)
C(8)	3805(3)	2650(2)	2335(2)	42(1)	H(8A)	880(20)	365(15)	917(15)	25(9)
C(9)	1698(3)	2554(2)	1153(2)	31(1)	H(8B)	240(20)	303(15)	445(13)	26(9)
C(10)	880(3)	2913(2)	1128(2)	35(1)	H(9A)	1710(30)	1090(15)	454(12)	22(9)
C(11)	3153(3)	3842(2)	275(1)	33(1)	H(9B)	790(20)	1357(16)	585(13)	24(9)
C(12)	3831(3)	4295(2)	458(2)	32(1)	H(10A)	6700(20)	3146(13)	230(11)	13(8)
C(13)	853(3)	387(2)	546(2)	31(1)	H(10B)	5740(30)	2962(18)	175(14)	38(11)
C(14)	1114(3)	1033(2)	377(1)	31(1)	H(11A)	5520(30)	3346(16)	1032(13)	26(9)
C(15)	6139(3)	3249(2)	342(2)	33(1)	H(11B)	6050(30)	2760(20)	1025(15)	45(12)
C(16)	6050(3)	3190(2)	939(2)	33(1)	H(12A)	6900(20)	3716(15)	2012(12)	21(8)
C(17)	6414(3)	3591(2)	1809(2)	34(1)	H(12B)	6270(20)	3185(17)	1938(13)	26(9)
C(18)	5723(3)	4067(2)	1917(2)	35(1)	H(13A)	5520(20)	4024(15)	2274(14)	23(9)
C(19)	9600(2)	156(2)	1938(2)	34(1)	H(13B)	5270(20)	3993(16)	1695(14)	26(10)
C(20)	9261(3)	803(2)	1825(2)	34(1)	H(14A)	9760(20)	144(17)	2288(14)	32(9)
C(21)	8800(3)	1488(2)	1145(2)	32(1)	H(14B)	10080(20)	76(16)	1742(12)	20(9)
C(22)	8707(3)	1567(2)	553(2)	33(1)	H(15A)	9660(30)	1086(19)	1939(14)	39(11)
C(23)	7190(3)	1424(2)	433(2)	34(1)	H(15B)	8760(30)	884(17)	2010(14)	28(10)
C(24)	6476(3)	967(2)	343(2)	40(1)	H(16A)	9150(20)	1792(16)	1264(13)	22(9)
C(25)	5849(3)	17(2)	650(2)	40(1)	H(16B)	8260(20)	1559(15)	1326(12)	21(8)
C(26)	9085(3)	4515(2)	1067(2)	40(1)	H(17A)	8640(30)	1990(20)	490(14)	37(11)
C(27)	8262(3)	3646(2)	1359(2)	35(1)	H(17B)	9250(30)	1442(18)	392(14)	36(11)
C(28)	7515(3)	3230(2)	1222(2)	34(1)	H(18A)	7190(20)	1520(16)	810(15)	31(9)
F(1A)	4333(2)	2242(1)	583(1)	53(1)	H(18B)	7100(20)	1792(17)	221(14)	33(10)
F(1B)	3342(1)	1960(1)	51(1)	44(1)	H(19A)	6440(20)	831(17)	-6(15)	30(10)
F(1C)	4480(2)	1402(1)	105(1)	51(1)	H(19B)	5950(30)	1179(19)	385(15)	45(12)
F(2A)	5610(2)	838(1)	2027(1)	49(1)	H(20A)	5320(20)	248(16)	710(13)	32(10)
F(2B)	6908(2)	966(1)	1798(1)	53(1)	H(20B)	5820(30)	-160(20)	302(17)	53(13)
F(2C)	5964(2)	1653(1)	1571(1)	48(1)	H(21A)	9570(30)	4240(18)	1060(14)	37(10)
F(3A)	1823(3)	4615(1)	1134(1)	93(1)	H(21B)	9040(20)	4683(17)	1408(14)	28(10)
F(3B)	1922(2)	4217(1)	1917(1)	76(1)	H(22A)	8210(30)	3826(17)	1692(15)	39(11)
F(3C)	3865(2)	19(2)	1764(1)	81(1)	H(22B)	8820(30)	3409(18)	1381(14)	41(11)
F(4A)	4497(2)	3003(1)	2260(1)	76(1)	H(23A)	7530(20)	2879(18)	1444(14)	34(10)
F(4B)	3133(2)	3026(1)	2268(1)	80(1)	H(23B)	7620(30)	3102(17)	900(16)	37(11)

Tabelle 136. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $(\text{Rb@2.2.2-crypt})[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	23(1)	25(1)	27(1)	1(1)	2(1)	1(1)	C(17)	37(2)	29(2)	36(2)	9(2)	2(2)	-3(2)
Si(1)	29(1)	26(1)	27(1)	-1(1)	0(1)	0(1)	C(18)	34(2)	41(3)	31(2)	4(2)	7(2)	-3(2)
O(1)	31(2)	28(1)	31(1)	0(1)	3(1)	6(1)	C(19)	33(2)	42(2)	26(2)	-2(2)	-4(2)	-8(2)
O(2)	37(2)	27(1)	31(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)	C(20)	40(3)	37(2)	26(2)	-5(2)	-3(2)	-12(2)
O(3)	43(2)	26(1)	38(1)	-1(1)	3(1)	1(1)	C(21)	39(3)	25(2)	34(2)	-3(2)	2(2)	-6(2)
O(4)	34(2)	36(1)	34(1)	2(1)	1(1)	-6(1)	C(22)	36(2)	25(2)	38(2)	6(2)	1(2)	-2(2)
O(5)	29(2)	31(1)	34(1)	4(1)	6(1)	1(1)	C(23)	34(2)	27(2)	43(2)	10(2)	3(2)	6(2)
O(6)	30(1)	30(1)	30(1)	3(1)	-4(1)	-1(1)	C(24)	31(2)	39(3)	51(3)	11(2)	-6(2)	6(2)
O(7)	31(2)	28(1)	30(1)	-3(1)	4(1)	2(1)	C(25)	21(2)	37(3)	63(3)	5(2)	-6(2)	-1(2)
O(8)	32(2)	30(2)	32(1)	3(1)	8(1)	2(1)	C(26)	26(2)	35(2)	59(3)	0(2)	-5(2)	5(2)
O(9)	37(2)	29(1)	26(1)	-2(1)	-4(1)	-4(1)	C(27)	31(2)	35(2)	39(2)	6(2)	-3(2)	7(2)
O(10)	24(1)	30(1)	43(2)	6(1)	-3(1)	-2(1)	C(28)	41(3)	24(2)	37(2)	6(2)	2(2)	6(2)
O(11)	25(2)	30(1)	40(1)	6(1)	-2(1)	1(1)	F(1A)	45(2)	63(2)	52(1)	-7(1)	6(1)	-18(1)
C(1)	30(2)	38(2)	32(2)	-2(2)	-2(2)	9(2)	F(1B)	38(2)	59(2)	36(1)	11(1)	-1(1)	6(1)
C(2)	24(2)	46(2)	33(2)	-3(2)	-1(2)	5(2)	F(1C)	34(1)	73(2)	45(1)	-4(1)	9(1)	12(1)
C(3)	34(2)	33(2)	38(2)	2(2)	-3(2)	-3(2)	F(2A)	53(2)	53(2)	42(1)	-2(1)	-3(1)	-23(1)
C(4)	28(2)	41(2)	30(2)	6(2)	6(2)	-3(2)	F(2B)	49(2)	74(2)	36(1)	-3(1)	9(1)	13(1)
C(5)	45(3)	29(2)	63(3)	3(2)	0(2)	-3(2)	F(2C)	53(2)	58(2)	35(1)	11(1)	-7(1)	-5(1)
C(6)	60(3)	40(3)	46(2)	-6(2)	16(2)	-14(2)	F(3A)	158(3)	71(2)	51(2)	-22(1)	20(2)	-65(2)
C(7)	31(2)	51(3)	34(2)	-5(2)	0(2)	-3(2)	F(3B)	98(2)	43(2)	86(2)	9(1)	8(2)	-26(2)
C(8)	46(3)	40(2)	41(2)	6(2)	0(2)	-14(2)	F(3C)	48(2)	107(3)	88(2)	23(2)	-22(2)	8(2)
C(9)	30(2)	30(2)	33(2)	4(2)	2(2)	2(2)	F(4A)	82(2)	82(2)	64(2)	-7(2)	4(2)	-54(2)
C(10)	33(2)	29(2)	43(2)	2(2)	4(2)	-4(2)	F(4B)	90(2)	41(2)	109(2)	-7(2)	-15(2)	15(2)
C(11)	37(2)	30(2)	32(2)	8(2)	6(2)	1(2)	F(4C)	86(2)	64(2)	34(1)	7(1)	2(1)	-24(2)
C(12)	33(2)	42(2)	23(2)	4(2)	1(2)	3(2)	F(5A)	34(1)	43(1)	86(2)	11(1)	-15(1)	-8(1)
C(13)	30(2)	39(2)	23(2)	-2(2)	3(2)	4(2)	F(5B)	39(1)	33(1)	64(1)	15(1)	2(1)	5(1)
C(14)	29(2)	35(2)	28(2)	-7(2)	-4(2)	1(2)	F(5C)	62(2)	52(2)	57(1)	-1(1)	22(1)	21(1)
C(15)	29(2)	28(2)	42(2)	-4(2)	2(2)	-2(2)	N(1)	27(2)	26(2)	32(2)	4(1)	-1(1)	2(1)
C(16)	31(2)	24(2)	44(2)	2(2)	6(2)	-3(2)	N(2)	27(2)	25(2)	33(2)	3(1)	1(1)	2(1)

Na₂[Si(OCH₂CF₃)₆] · 6NH₃**Tabelle 137.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Na}_2[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6] \cdot 6\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3333	6667	1667	20(1)	C(2)	4179(1)	1054(1)	-10(1)	29(1)
Na(1)	6667	3333	1078(1)	30(1)	N(1)	98(1)	1522(1)	1287(2)	50(1)
F(1)	4393(1)	1244(1)	1153(1)	43(1)	H(1A)	650(20)	2080(30)	1240(30)	92(9)
F(2)	2144(1)	3565(1)	279(1)	41(1)	H(1B)	-270(30)	1650(30)	1790(40)	137(14)
F(3)	6383(1)	-37(1)	116(1)	41(1)	H(1C)	-150(30)	1450(30)	640(30)	116(12)
O(1)	3123(1)	5649(1)	693(1)	23(1)	H(1D)	4335(13)	5493(12)	543(15)	34(4)
C(1)	3629(1)	5104(1)	794(1)	27(1)	H(1E)	3613(12)	4862(12)	1568(15)	31(4)

Tabelle 138. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Na}_2[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6] \cdot 6\text{NH}_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si(1)	20(1)	20(1)	21(1)	0	0	10(1)
Na(1)	33(1)	33(1)	25(1)	0	0	17(1)
F(1)	42(1)	46(1)	28(1)	6(1)	6(1)	13(1)
F(2)	32(1)	26(1)	57(1)	-8(1)	5(1)	8(1)
F(3)	35(1)	25(1)	52(1)	6(1)	8(1)	6(1)
O(1)	24(1)	23(1)	24(1)	-2(1)	-1(1)	13(1)
C(1)	27(1)	27(1)	29(1)	-2(1)	-1(1)	16(1)
C(2)	27(1)	26(1)	32(1)	3(1)	0(1)	11(1)
N(1)	40(1)	47(1)	61(1)	15(1)	-3(1)	19(1)

 $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6] \cdot 4\text{NH}_3$ **Tabelle 139.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6] \cdot 4\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	7321(1)	5483(1)	2243(1)	46(1)	C(8)	5361(14)	5465(11)	3718(11)	61(4)
Cs(2)	2227(1)	2246(1)	881(1)	48(1)	C(9)	6673(11)	9671(8)	536(8)	41(3)
Si(1)	7680(3)	8182(2)	1338(2)	34(1)	C(10)	3416(12)	-86(9)	236(9)	48(3)
O(1)	6725(6)	8749(6)	1890(5)	38(2)	C(11)	5859(11)	7286(10)	738(8)	48(3)
O(2)	8641(7)	7688(6)	767(5)	41(2)	C(12)	5250(14)	6424(11)	819(12)	70(5)
O(3)	8203(6)	7522(6)	2142(5)	37(2)	N(1)	7628(13)	4177(11)	741(9)	66(4)
O(4)	8520(7)	9181(6)	1568(5)	39(2)	N(2)	2870(20)	1085(15)	2448(13)	110(8)
O(5)	7153(6)	8773(5)	512(5)	35(2)	N(3)	2940(20)	4412(14)	1062(14)	113(8)
O(6)	6831(6)	7178(5)	1149(5)	37(2)	N(4)	2046(16)	8601(15)	2258(12)	94(6)
F(1A)	9667(8)	4612(6)	2132(7)	67(3)	H(1A)	6709	8240	2923	46
F(1B)	316(7)	3231(7)	1891(6)	63(2)	H(1B)	6117	7572	2294	46
F(1C)	4549(6)	8798(8)	1988(6)	68(3)	H(1C)	8301	3952	756	100
F(2A)	10780(8)	7169(8)	918(8)	90(4)	H(1D)	7498	4540	322	100
F(2B)	-89(8)	3101(8)	198(6)	77(3)	H(1E)	7170	3676	731	100
F(2C)	-431(9)	4244(7)	-569(8)	81(3)	H(3A)	8501	6326	530	65
F(3A)	8513(10)	6999(9)	3649(7)	84(3)	H(3B)	9043	6545	1351	65
F(3B)	9578(9)	6327(7)	2991(7)	82(4)	H(5A)	8856	8476	2800	59
F(3C)	4864(10)	2513(7)	1321(7)	91(4)	H(5B)	9654	7913	2302	59
F(4A)	6102(8)	6112(5)	3690(7)	72(3)	H(7A)	8964	9469	539	49
F(4B)	4861(9)	5472(8)	3020(7)	79(3)	H(7B)	9887	9027	1095	49
F(4C)	371(9)	767(7)	824(8)	86(4)	H(9A)	7098	10098	880	50
F(5A)	2465(7)	-220(7)	527(6)	64(2)	H(9B)	5963	9607	727	50
F(5B)	3876(7)	-953(6)	238(5)	57(2)	H(11A)	5971	7397	201	57
F(5C)	3977(8)	472(6)	740(5)	58(2)	H(11B)	5476	7842	929	57
F(6A)	4945(9)	6310(9)	1568(7)	87(4)	H(2A)	2636	473	2406	165
F(6B)	4280(8)	6483(8)	414(7)	82(4)	H(2B)	2578	1378	2838	165
F(6C)	5635(10)	5604(7)	661(10)	103(5)	H(2C)	3588	1083	2534	165
C(1)	6243(10)	8243(8)	2454(7)	38(3)	H(3C)	3179	4624	622	169

C(2)	9804(11)	3728(11)	2407(9)	50(3)	H(3D)	3464	4460	1434	169
C(3)	9002(12)	6752(9)	818(10)	54(4)	H(3E)	2381	4775	1181	169
C(4)	-66(13)	3325(14)	-516(10)	64(4)	H(4A)	1494	9001	2322	141
C(5)	9029(11)	7840(10)	2599(8)	49(3)	H(4B)	1862	8173	1887	141
C(6)	9287(14)	7182(11)	3231(10)	59(4)	H(4C)	2610	8948	2128	141
C(7)	9280(10)	9472(9)	1063(8)	41(3)					

Tabelle 140. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6] \cdot 4\text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	55(1)	35(1)	46(1)	6(1)	-1(1)	1(1)	F(5B)	66(5)	44(4)	60(5)	7(4)	-5(4)	17(4)
Cs(2)	56(1)	46(1)	43(1)	-6(1)	-1(1)	-5(1)	F(5C)	73(5)	57(5)	42(5)	4(3)	-21(4)	12(4)
Si(1)	39(2)	30(1)	32(2)	1(1)	-3(1)	-1(1)	F(6A)	79(7)	115(8)	65(7)	32(6)	-19(6)	-44(6)
O(1)	39(4)	36(4)	37(5)	3(3)	4(4)	-5(3)	F(6B)	70(6)	80(6)	89(8)	27(5)	-43(6)	-36(5)
O(2)	45(5)	34(4)	44(5)	2(3)	-3(4)	5(3)	F(6C)	81(7)	49(5)	173(15)	-9(6)	-40(9)	-20(5)
O(3)	37(4)	35(4)	38(5)	2(3)	5(4)	-1(3)	C(1)	47(6)	38(5)	31(6)	6(5)	5(5)	-1(5)
O(4)	39(4)	39(4)	39(5)	2(3)	2(4)	-8(3)	C(2)	42(7)	68(9)	41(8)	-6(6)	3(6)	-2(6)
O(5)	41(4)	30(3)	33(4)	6(3)	-5(4)	-2(3)	C(3)	67(9)	31(6)	64(10)	1(6)	3(8)	19(6)
O(6)	35(4)	30(4)	43(5)	4(3)	-4(4)	-1(3)	C(4)	57(9)	90(11)	44(9)	-16(8)	2(7)	16(8)
F(1A)	61(5)	56(5)	88(8)	4(5)	26(5)	1(4)	C(5)	48(7)	52(7)	45(8)	18(6)	-12(7)	-7(6)
F(1B)	52(5)	75(6)	63(6)	-17(4)	21(4)	-1(4)	C(6)	64(9)	59(8)	51(9)	-3(7)	-21(8)	7(7)
F(1C)	38(4)	108(7)	59(6)	15(5)	0(4)	4(4)	C(7)	36(6)	47(7)	40(7)	-7(5)	8(5)	-4(5)
F(2A)	52(5)	94(8)	118(11)	-12(7)	-29(6)	5(5)	C(8)	65(9)	55(8)	64(11)	4(7)	18(8)	24(7)
F(2B)	70(6)	101(7)	61(7)	12(5)	13(5)	35(6)	C(9)	48(7)	35(5)	40(7)	-5(5)	-8(6)	12(5)
F(2C)	89(7)	59(5)	96(9)	3(5)	22(7)	31(5)	C(10)	60(8)	34(6)	47(8)	-2(5)	-2(7)	-2(5)
F(3A)	96(8)	89(7)	66(7)	23(6)	-5(7)	-5(6)	C(11)	54(7)	53(7)	35(7)	10(5)	-3(6)	-8(6)
F(3B)	95(7)	58(5)	87(8)	-4(5)	-40(7)	19(5)	C(12)	60(9)	52(8)	92(15)	6(8)	-32(10)	-4(7)
F(3C)	110(8)	52(5)	100(9)	2(5)	-75(8)	-5(5)	N(1)	71(8)	77(9)	50(8)	-5(7)	0(7)	-3(7)
F(4A)	84(6)	32(4)	104(9)	2(4)	40(6)	9(4)	N(2)	147(19)	91(13)	87(14)	21(10)	-18(14)	-40(13)
F(4B)	73(6)	95(7)	67(7)	19(5)	-2(6)	35(5)	N(3)	170(20)	81(11)	88(15)	-15(10)	1(15)	-37(13)
F(4C)	84(7)	63(5)	120(11)	-23(6)	61(7)	-35(5)	N(4)	85(11)	103(13)	96(15)	-13(11)	14(11)	-23(10)
F(5A)	62(5)	56(5)	75(7)	21(4)	17(5)	4(4)							



Tabelle 141. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5000	5000	5000	16(1)	H(2A)	8980(50)	5030(50)	3710(40)	36(8)
O(1)	774(2)	7718(2)	2807(2)	23(1)	H(2B)	8220(40)	3110(40)	3710(30)	20(6)
O(2)	8342(2)	234(2)	2696(2)	23(1)	H(2C)	8720(50)	3440(50)	4970(40)	43(9)
C(1)	1964(4)	711(4)	1117(3)	24(1)	H(3A)	6060(50)	6080(40)	2240(30)	32(7)
C(2)	242(3)	9464(3)	2302(2)	18(1)	H(3B)	6200(40)	7650(40)	2850(30)	17(7)
N(1)	3717(3)	2181(3)	4108(2)	23(1)	H(3C)	4200(50)	7100(40)	2810(30)	30(7)
N(2)	8153(3)	3973(3)	4255(2)	18(1)	H(4A)	7370(50)	2880(60)	1030(40)	46(9)
N(3)	5398(3)	6697(3)	2929(2)	19(1)	H(4B)	7670(60)	3730(60)	-310(50)	53(12)

N(4)	7436(6)	3971(4)	399(3)	50(1)	H(4C)	8140(190)	4800(200)	370(180)	390(90)
H(1A)	2920(40)	1370(40)	4980(30)	25(7)	H(5A)	3370(50)	380(50)	1170(30)	43(8)
H(1B)	2840(50)	2490(50)	3460(40)	55(9)	H(5B)	1680(40)	2120(50)	1130(30)	29(7)
H(1C)	4780(50)	1400(50)	3650(30)	39(8)	H(5C)	1850(50)	510(50)	260(40)	51(9)

Tabelle 142. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu(1)	15(1)	16(1)	15(1)	0(1)	−3(1)	1(1)
O(1)	23(1)	18(1)	27(1)	3(1)	−7(1)	−1(1)
O(2)	20(1)	20(1)	26(1)	−3(1)	−2(1)	1(1)
C(1)	23(1)	23(1)	24(1)	0(1)	−6(1)	−3(1)
C(2)	22(1)	20(1)	15(1)	−5(1)	−6(1)	−3(1)
N(1)	21(1)	24(1)	24(1)	−6(1)	−4(1)	−1(1)
N(2)	20(1)	16(1)	19(1)	−4(1)	−6(1)	−1(1)
N(3)	18(1)	17(1)	20(1)	−3(1)	−4(1)	0(1)
N(4)	95(2)	24(1)	27(1)	−5(1)	−12(1)	12(2)

$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{S}_3]$

Tabelle 143. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{S}_3]$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Li(1)	2606(5)	2092(7)	2612(3)	26(1)	H(4A)	3090(40)	3010(60)	3630(20)	53(15)
Li(2)	3405(5)	6506(7)	1182(3)	27(1)	H(4B)	2080(40)	2340(60)	3720(20)	54(15)
Li(3)	2548(4)	12080(7)	87(3)	25(1)	H(4C)	2990(50)	1500(70)	3760(30)	80(20)
Li(4)	−1537(4)	2796(7)	1348(3)	25(1)	H(5A)	5900(30)	10340(50)	4750(20)	37(12)
S(1)	1539(1)	5619(1)	1432(1)	23(1)	H(5B)	5180(40)	9740(50)	4310(20)	39(12)
S(2)	554(1)	7093(1)	969(1)	26(1)	H(5C)	6200(40)	9230(60)	4330(20)	39(13)
S(3)	631(1)	9072(1)	1397(1)	27(1)	H(6A)	4990(40)	1340(50)	3140(20)	42(14)
S(4)	3310(1)	8268(1)	4190(1)	27(1)	H(6B)	5210(30)	2760(50)	3199(18)	24(10)
S(5)	4262(1)	7553(1)	3507(1)	22(1)	H(6C)	5730(40)	1910(50)	2770(20)	46(15)
S(6)	4631(1)	5407(1)	3642(1)	24(1)	H(7A)	3250(30)	8180(50)	340(20)	34(12)
N(1)	6878(3)	5069(4)	2660(2)	27(1)	H(7B)	3580(40)	9060(60)	760(20)	59(17)
N(2)	3507(3)	3771(4)	2311(2)	24(1)	H(7C)	2510(40)	8590(50)	780(19)	31(11)
N(3)	1015(3)	2487(5)	2361(2)	29(1)	H(8A)	2170(30)	10320(50)	4715(18)	20(10)
N(4)	2687(3)	2228(5)	3556(2)	36(1)	H(8B)	1710(30)	10430(50)	5250(20)	31(11)
N(5)	5887(3)	10039(4)	4370(2)	25(1)	H(8C)	1300(40)	11050(50)	4710(20)	39(14)
N(6)	5510(3)	1917(4)	3106(2)	30(1)	H(9A)	2280(30)	12690(50)	1190(20)	34(12)
N(7)	3184(3)	8333(4)	700(2)	27(1)	H(9B)	3220(40)	11820(50)	1170(20)	36(12)
N(8)	1832(3)	10922(4)	4901(2)	25(1)	H(9C)	2120(40)	11270(60)	1120(20)	45(14)
N(9)	2572(3)	11940(4)	1022(1)	26(1)	H(10A)	4270(30)	3980(50)	4641(19)	27(11)
N(10)	4163(3)	3244(4)	4911(2)	28(1)	H(10B)	4550(40)	3520(60)	5240(30)	58(16)
N(11)	−1612(3)	9598(4)	260(2)	33(1)	H(10C)	4450(40)	2550(60)	4730(20)	44(14)
N(12)	294(3)	7627(4)	4248(2)	27(1)	H(11A)	−1980(30)	10240(50)	440(20)	30(12)

N(13)	−1044(3)	4473(4)	1886(2)	27(1)	H(11B)	−1140(40)	9360(50)	520(20)	41(13)
N(14)	1714(3)	5979(4)	3145(2)	30(1)	H(11C)	−1320(30)	10060(50)	−40(20)	36(13)
H(1A)	6740(30)	4450(50)	2360(20)	39(12)	H(12A)	480(40)	7680(50)	4620(20)	43(13)
H(1B)	6370(40)	5130(40)	2890(20)	27(11)	H(12B)	−220(40)	8270(60)	4180(20)	56(15)
H(1C)	7330(40)	4560(50)	2880(20)	35(12)	H(12C)	−40(30)	6760(50)	4198(19)	33(12)
H(2A)	3980(30)	3620(40)	2078(16)	2(8)	H(13A)	−950(30)	4320(50)	2260(20)	28(11)
H(2B)	3070(40)	4330(60)	2140(20)	45(14)	H(13B)	−480(40)	4840(50)	1740(20)	40(13)
H(2C)	3780(40)	4290(50)	2630(20)	42(13)	H(13C)	−1440(40)	5240(70)	1900(20)	62(16)
H(3A)	750(40)	1890(60)	2180(20)	41(15)	H(14A)	1730(40)	6050(60)	2810(30)	49(17)
H(3B)	570(30)	2670(50)	2680(20)	37(12)	H(14B)	1330(40)	5290(60)	3260(20)	40(14)
H(3C)	990(40)	3260(60)	2160(20)	44(14)	H(14C)	2420(40)	5720(50)	3250(20)	53(14)

Tabelle 144. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{S}_3]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Li(1)	24(3)	27(3)	25(3)	0(3)	1(2)	3(2)	N(3)	26(2)	29(2)	32(2)	4(2)	−2(1)	1(2)
Li(2)	28(3)	27(3)	25(3)	3(3)	−1(2)	−1(2)	N(4)	43(2)	43(2)	22(2)	2(2)	1(2)	−9(2)
Li(3)	22(3)	29(4)	24(3)	−3(3)	−1(2)	2(2)	N(5)	25(2)	24(2)	26(2)	0(2)	−2(1)	−1(1)
Li(4)	23(3)	27(4)	25(3)	−3(3)	−1(2)	0(2)	N(6)	32(2)	29(2)	27(2)	−2(2)	−4(2)	5(2)
S(1)	22(1)	21(1)	26(1)	4(1)	−1(1)	1(1)	N(7)	24(2)	27(2)	30(2)	2(2)	3(1)	3(1)
S(2)	26(1)	25(1)	25(1)	0(1)	−10(1)	1(1)	N(8)	24(2)	25(2)	25(2)	−3(2)	−2(2)	3(1)
S(3)	28(1)	24(1)	30(1)	−1(1)	1(1)	5(1)	N(9)	26(2)	29(2)	23(2)	−2(2)	0(1)	3(2)
S(4)	22(1)	34(1)	25(1)	−10(1)	−2(1)	5(1)	N(10)	27(2)	31(2)	25(2)	3(2)	0(1)	−1(2)
S(5)	24(1)	22(1)	20(1)	2(1)	3(1)	1(1)	N(11)	36(2)	26(2)	35(2)	−1(2)	−15(2)	1(2)
S(6)	27(1)	22(1)	24(1)	−2(1)	−1(1)	3(1)	N(12)	26(2)	30(2)	27(2)	0(2)	2(1)	2(2)
N(1)	27(2)	30(2)	23(2)	−4(2)	3(2)	−1(1)	N(13)	24(2)	28(2)	28(2)	−4(2)	3(1)	5(2)
N(2)	22(2)	28(2)	23(2)	1(2)	0(2)	2(1)	N(14)	26(2)	35(2)	28(2)	−6(2)	2(2)	0(2)

$\text{K}_2(\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}) \cdot \text{NH}_3$

Tabelle 145. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_2(\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}) \cdot \text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	1199(1)	6095(1)	2116(1)	19(1)	H(2A)	2385(6)	6700(20)	3270(20)	20(5)
K(2)	442(1)	4551(1)	−920(1)	20(1)	H(2B)	1274(7)	9990(20)	2150(30)	36(6)
O(1)	1249(1)	3899(1)	193(1)	23(1)	H(3A)	1702(6)	7420(20)	4830(20)	20(5)
O(2)	359(1)	6460(1)	1198(1)	20(1)	H(3B)	1697(7)	7220(20)	6570(20)	25(5)
O(3)	920(1)	8665(1)	690(1)	21(1)	H(4A)	1561(6)	9010(20)	−440(20)	19(5)
O(4)	1804(1)	8189(1)	1631(1)	23(1)	H(4B)	1825(7)	10110(20)	730(20)	29(5)
O(5)	2022(1)	5260(1)	2067(1)	20(1)	H(5A)	2385(7)	8300(20)	1290(20)	22(5)
C(1)	−226(1)	2239(2)	−626(2)	22(1)	H(5B)	2079(6)	7342(18)	80(20)	12(4)
C(2)	540(1)	8943(2)	1179(2)	25(1)	H(6A)	1958(6)	4989(18)	−190(20)	12(4)
C(3)	1221(1)	9776(2)	1046(2)	25(1)	H(6B)	2273(8)	3920(20)	870(20)	31(6)
C(4)	1619(1)	9312(2)	640(2)	25(1)	H(7A)	46(7)	1940(20)	−860(20)	28(5)
C(5)	2160(1)	7610(2)	1180(2)	23(1)	H(7B)	−162(6)	2200(20)	580(20)	25(5)
C(6)	2323(1)	6371(2)	2201(2)	22(1)	H(8A)	1118(6)	10650(20)	500(20)	22(5)

C(7)	2004(1)	4384(2)	748(2)	21(1)	H(8B)	2587(7)	6030(20)	1940(20)	20(5)
C(8)	1647(1)	6672(2)	5609(2)	22(1)	H(9A)	896(8)	7220(30)	-1690(30)	47(7)
N(1)	768(1)	6874(2)	-2500(2)	33(1)	H(9B)	968(9)	6820(30)	-3140(30)	50(7)
H(1A)	610(7)	9020(20)	2360(30)	31(5)	H(9C)	541(12)	7500(40)	-3010(40)	81(10)
H(1B)	419(7)	9840(30)	740(30)	38(6)					

Tabelle 146. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_2(\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}) \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	17(1)	20(1)	18(1)	0(1)	3(1)	1(1)	C(2)	23(1)	18(1)	33(1)	-1(1)	8(1)	3(1)
K(2)	18(1)	23(1)	20(1)	-4(1)	4(1)	-2(1)	C(3)	23(1)	18(1)	33(1)	-3(1)	2(1)	-4(1)
O(1)	20(1)	26(1)	21(1)	-2(1)	3(1)	1(1)	C(4)	25(1)	19(1)	28(1)	5(1)	2(1)	-4(1)
O(2)	19(1)	16(1)	23(1)	2(1)	4(1)	2(1)	C(5)	22(1)	27(1)	22(1)	3(1)	8(1)	-2(1)
O(3)	20(1)	17(1)	26(1)	-3(1)	6(1)	-4(1)	C(6)	17(1)	29(1)	21(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
O(4)	22(1)	23(1)	23(1)	4(1)	6(1)	1(1)	C(7)	21(1)	26(1)	18(1)	-3(1)	5(1)	5(1)
O(5)	20(1)	23(1)	17(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)	C(8)	24(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	4(1)	-4(1)
C(1)	18(1)	23(1)	25(1)	4(1)	4(1)	3(1)	N(1)	45(1)	28(1)	28(1)	-4(1)	13(1)	-6(1)

Na(OCHCH₃CH₃) · NH₃**Tabelle 147.** Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Na}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Na(1)	4192(1)	2363(1)	2255(1)	44(1)	H(2A)	2740(20)	470(50)	600(40)	67(12)
Na(2)	4686(1)	83(1)	1209(1)	44(1)	H(2B)	2430(30)	-1170(50)	450(50)	102(17)
O(1)	4119(1)	69(2)	2276(2)	44(1)	H(2C)	3090(30)	-720(50)	200(40)	87(15)
O(2)	4700(1)	2412(2)	1105(2)	44(1)	H(2D)	6140(30)	1970(50)	500(40)	87(15)
C(1)	3522(2)	-807(3)	1921(3)	47(1)	H(2E)	6010(30)	800(50)	1140(40)	75(14)
C(2)	2905(2)	-517(4)	711(4)	59(1)	H(2F)	5490(30)	1810(50)	540(40)	92(17)
C(3)	3772(3)	-2277(4)	2019(4)	62(1)	H(3A)	4130(30)	-2540(50)	2740(50)	86(16)
C(4)	4311(2)	3298(3)	199(3)	46(1)	H(3B)	4030(30)	-2430(40)	1560(40)	72(13)
C(5)	4323(2)	4743(4)	607(4)	57(1)	H(3C)	3330(30)	-2960(60)	1730(50)	103(17)
C(6)	3503(2)	2822(4)	-556(4)	55(1)	H(4A)	4590(20)	3300(40)	-310(30)	57(10)
N(1)	3251(2)	3941(3)	2189(3)	58(1)	H(5A)	4820(20)	5020(40)	1120(40)	60(11)
N(2)	5807(2)	1289(3)	511(3)	49(1)	H(5B)	4080(30)	5420(50)	-60(40)	77(13)
H(1A)	2950(40)	4220(70)	1490(60)	120(20)	H(5C)	4130(30)	4820(40)	1180(40)	76(13)
H(1B)	2900(40)	3570(60)	2270(60)	120(20)	H(6A)	3500(20)	1910(40)	-810(30)	60(11)
H(1C)	3550(40)	4690(70)	2800(60)	140(20)	H(6B)	3270(20)	3400(40)	-1170(40)	64(11)
H(1D)	3290(20)	-700(40)	2470(40)	69(12)	H(6C)	3240(30)	2750(40)	-100(40)	77(13)

Tabelle 148. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Na}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Na(1)	47(1)	44(1)	47(1)	2(1)	27(1)	3(1)	C(3)	74(3)	47(2)	63(3)	2(2)	34(2)	-5(2)
Na(2)	46(1)	44(1)	44(1)	-3(1)	26(1)	-2(1)	C(4)	52(2)	46(2)	44(2)	4(1)	28(2)	4(1)
O(1)	45(1)	41(1)	48(1)	-2(1)	25(1)	-7(1)	C(5)	68(2)	44(2)	63(2)	6(2)	36(2)	-1(2)
O(2)	50(1)	41(1)	45(1)	5(1)	25(1)	4(1)	C(6)	53(2)	56(2)	51(2)	5(2)	24(2)	6(2)
C(1)	47(2)	48(2)	50(2)	-3(1)	29(2)	-9(1)	N(1)	56(2)	59(2)	61(2)	3(2)	32(2)	8(2)
C(2)	45(2)	68(2)	58(2)	-6(2)	22(2)	2(2)	N(2)	53(2)	52(2)	48(2)	-3(1)	31(2)	-1(1)

